

**Untersuchung
metall(oid)organischer Verbindungen
nach biologischer Abfallbehandlung
mittels einer neu entwickelten
GC-ICP-MS-Methode**

Inauguraldissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Universität Duisburg-Essen

von
Roland Arturo Diaz-Bone
geboren in Bochum

Essen, Februar 2006

Vorsitzender des Prüfungsausschusses: Prof. Dr. R. Sustmann

1. Gutachter: Prof. Dr. A.V. Hirner
2. Gutachter: Prof. Dr. R. Widmann
3. Gutachter: Prof. Dr. J.A.C. Broekaert

Tag der Abgabe: 9.2.2006

Tag der mündlichen Prüfung: 30.5.2006

meiner Frau Patricia und meinen Kindern Leander und Robin,
die ich über alles liebe

Nichts beflügelt die Wissenschaft so, wie der Schwatz mit Kollegen auf dem Flur.

Arno Penzias (*1933), Physiker, 1978 Nobelpreis

Inhaltsübersicht

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	VI
Abkürzungsverzeichnis	X
1 Einleitung.....	1
2 Theoretischer Teil	3
3 Material und Methoden.....	27
4 Experimenteller Teil.....	36
5 Ergebnisse.....	49
6 Diskussion.....	86
7 Zusammenfassung	133
7 Summary.....	136
8 Literaturverzeichnis.....	139
9 Anhang.....	151
Danksagungen.....	165
Lebenslauf.....	166
Publikationsliste.....	167
Konferenz- und Posterbeiträge.....	169
Erklärungen.....	172

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	Theoretischer Teil	3
2.1	EIGENSCHAFTEN METALL(OID)ORGANISCHER VERBINDUNGEN	3
2.1.1	Stabilität	3
2.1.2	Toxizität.....	4
2.1.3	Mobilität.....	6
2.1.4	Akkumulation in der Nahrungskette.....	7
2.2	METHYLIERUNG VON METALL(OID)EN IN DER UMWELT	7
2.3	GRUNDLAGEN DER BIOLOGISCHEN ABFALLTECHNIK.....	10
2.3.1	Entwicklung der Abfalltrennung und biologischen Abfalltechnik	10
2.3.2	Kompostierungssysteme in Deutschland	11
2.3.3	Grundlagen der Kompostierung.....	12
2.3.4	Schwermetallgehalte in Kompost	13
2.3.5	Organometall(oid)e in der biologischen Abfalltechnik	15
2.4	DERIVATISIERUNG METALL(OID)ORGANISCHER VERBINDUNGEN MITTELS HYDRIDGENERIERUNG	16
2.5	INTERELEMENT-INTERAGGREGAT-KALIBRATION (IIK).....	19
2.6	KONZEPT DER ANALYTISCHEN METHODENENTWICKLUNG.....	22
2.6.1	Detektionsmethode.....	22
2.6.2	Trennverfahren	23
2.6.3	Derivatisierung.....	24
2.6.4	Extraktion und Probenaufgabe	25
2.6.5	Entwicklung einer pH-Gradient-Hydridgenerierung.....	25
3	MATERIAL UND METHODEN.....	27
3.1	EINGESETZTE STANDARDSUBSTANZEN METALL(OID)ORGANISCHER SPEZIES	27
3.2	CHEMIKALIEN UND GASE.....	27
3.3	GERÄTE.....	28
3.4	PH-GRADIENT-HG-GC-ICP-MS-METHODE.....	29
3.4.1	pH-Gradient-Hydridgenerierung	29
3.4.2	Gaschromatographische Trennung	31
3.4.3	Detektion mittels ICP-MS und Quantifizierung über IIK	31
3.5	BESTIMMUNG DER METALL(OID)- GESAMTGEHALTE.....	34
3.6	BESTIMMUNG VON PH-WERT, WASSERGEHALT UND GLÜHVERLUST	35
4	EXPERIMENTELLER TEIL.....	36
4.1	ENTWICKLUNG EINER PH-GRADIENT HYDRIDGENERIERUNG.....	36
4.1.1	Einstellung eines pH-Gradienten während der Hydridgenerierung	36
4.1.2	Derivatisierung von Standards mittels pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS	36
4.1.3	Bestimmung der Blindwerte und Nachweisgrenzen.....	37
4.1.4	Überprüfung der Verluste im gaschromatographischen System.....	37
4.2	VALIDIERUNG DER PH-GRADIENT-HG-GC-ICP-MS AN KOMPOST MITTELS STANDARDADDITION	38
4.3	ANALYSE DER SYSTEMATISCHEN FEHLERQUELLEN UND OPTIMIERUNG DER IIK.....	39
4.3.1	Untersuchung der Abhängigkeit der Aufkonzentration von Zerstäuberparametern	40
4.3.2	Bestimmung des Korrekturfaktors der IIK bei Standardeinstellungen.....	40
4.3.3	Bestimmung des Korrekturfaktors der IIK bei unterschiedlichen Zerstäuberparametern	41
4.3.4	Quantifizierung eines gasförmigen Arsinstandards	42
4.4	UNTERSUCHUNG VOLATILER METALL(OID)ORGANISCHER VERBINDUNGEN IN DER GASPHASE EINER DEPONIE	43
4.5	UNTERSUCHUNG METALL(OID)ORGANISCHER VERBINDUNGEN IN EINER ALTABLAGERUNG UND EINEM ALTSTANDORT.....	43
4.6	UNTERSUCHUNG METALL(OID)ORGANISCHER VERBINDUNGEN IN KOMPOST.....	44
4.6.1	Screening von Kompostierungsanlagen.....	44
4.6.2	Zeitaufgelöste Untersuchung eines Kompostwerks	45
4.6.3	Untersuchung der Biomethylierung in Gartenkompostern	46

4.6.4	Zeitaufgelöste Untersuchung der Bildung metall(oid)organischer Verbindungen in der ersten Phase der Kompostierung	47
5	ERGEBNISSE.....	49
5.1	ENTWICKLUNG EINER PH-GRADIENT HYDRIDGENERIERUNG	49
5.1.1	Einstellung eines pH-Gradienten während der Hydridgenerierung	49
5.1.2	Derivatisierung von Standards mittels pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS	50
5.1.3	Bestimmung der Blindwerte und Nachweisgrenzen	53
5.1.4	Überprüfung der Verluste im gaschromatographischen System	54
5.2	VALIDIERUNG DER PH-GRADIENT-HG-GC-ICP-MS AN KOMPOST MITTELS STANDARDADDITION	55
5.3	ANALYSE DER SYSTEMATISCHEN FEHLERQUELLEN DER IIK	57
5.3.1	Untersuchung der Abhängigkeit der Aufkonzentration von Zerstäuberparametern	57
5.3.2	Bestimmung des Korrekturfaktors der IIK bei Standardeinstellungen	61
5.3.3	Bestimmung des Korrekturfaktors der IIK bei unterschiedlichen Zerstäuberparametern	62
5.3.4	Quantifizierung eines gasförmigen Arsinstandards	67
5.4	UNTERSUCHUNG VOLATILER METALL(OID)ORGANISCHER VERBINDUNGEN IN DER GASPHASE EINER DEPONIE	70
5.5	UNTERSUCHUNG METALL(OID)ORGANISCHER VERBINDUNGEN IN EINER ALTABLAGERUNG UND EINEM ALTSTANDORT	70
5.6	UNTERSUCHUNG METALL(OID)ORGANISCHER VERBINDUNGEN IN KOMPOST	74
5.6.1	Screening von Kompostierungsanlagen	74
5.6.2	Zeitaufgelöste Untersuchung eines Kompostwerks.....	76
5.6.3	Untersuchung der Biomethylierung in Gartenkompostern.....	78
5.6.4	Zeitaufgelöste Untersuchung der Bildung metall(oid)organischer Verbindungen in der ersten Phase der Kompostierung	83
6	DISKUSSION.....	86
6.1	ENTWICKLUNG EINER PH-GRADIENT HYDRIDGENERIERUNG	86
6.1.1	Entwicklung eines automatisierten Systems.....	86
6.1.2	Einstellung eines pH-Gradienten während der Hydridgenerierung	89
6.1.3	Derivatisierung von Standards mittels pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS	90
6.1.4	Bestimmung der Blindwerte und Nachweisgrenzen	90
6.1.5	Überprüfung der Verluste im gaschromatographischen System	92
6.1.6	Validierung der pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS an einem zertifizierten Referenzmaterial.....	93
6.2	VALIDIERUNG DER PH-GRADIENT-HG-GC-ICP-MS AN KOMPOST MITTELS STANDARDADDITION	97
6.3	ANALYSE DER SYSTEMATISCHEN FEHLERQUELLEN DER IIK	98
6.3.1	Untersuchung der elementaren Fraktionierung in der Sprühkammer	100
6.3.2	Untersuchung der Abhängigkeit der Aufkonzentration von Zerstäuberparametern	102
6.3.3	Bestimmung des Korrekturfaktors der IIK.....	103
6.3.4	Fehlerabschätzung der Bestimmung des Korrekturfaktors.....	106
6.3.5	Quantifizierung eines gasförmigen Arsinstandards	107
6.4	UNTERSUCHUNG VOLATILER METALL(OID)ORGANISCHER VERBINDUNGEN IN DER GASPHASE EINER DEPONIE	108
6.5	UNTERSUCHUNG METALL(OID)ORGANISCHER VERBINDUNGEN IN EINER ALTABLAGERUNG UND EINEM ALTSTANDORT	110
6.6	UNTERSUCHUNG DER BIOMETHYLIERUNG VON METALL(OID)EN IN KOMPOST	111
6.6.1	Screening von Kompostierungsanlagen	112
6.6.2	Zeitaufgelöste Untersuchung eines Kompostwerks.....	113
6.6.3	Untersuchung der Biomethylierung in Gartenkompostern.....	114
6.6.4	Entwicklung eines Labormodells zur Untersuchung der Biomethylierung.....	117
6.6.5	Zeitaufgelöste Untersuchung der Bildung metall(oid)organischer Verbindungen während der Kompostierung.....	119
6.6.6	Abhängigkeit der Biomethylierung von den eingesetzten Metall(oid)en und Konzentrationen	121
6.7	VERGLEICHENDE DISKUSSION UND AUSBLICK	124
6.7.1	Stand und Ausblick der Entwicklung der pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS.....	124
6.7.2	Optimierung der IIK.....	125
6.7.3	Wahl der internen Standards	126

6.7.4	Anwendung der IIK	127
6.7.5	Vergleich der Konzentrationen und Speziesmuster methylierter Metall(oid)verbindungen in der Umwelt	129
6.7.6	Stand und Ausblick der Untersuchung der Biomethylierung in Kompost	131
7	ZUSAMMENFASSUNG.....	133
7	SUMMARY	136
8	LITERATURVERZEICHNIS	139
9	ANHANG	151
9.1	DERIVATISIERUNG VON STANDARDS MITTELS PH-GRADIENT-HG-GC-ICP-MS.....	151
9.2	VALIDIERUNG DER PH-GRADIENT-HG-GC-ICP-MS AN KOMPOST MITTELS STANDARDADDITION	152
9.3	UNTERSUCHUNG DER ABHÄNGIGKEIT DER AUFKONZENTRATION VON ZERSTÄUBERPARAMETERN	153
9.4	BESTIMMUNG DES KORREKTURFAKTORS DER IIK BEI UNTERSCHIEDLICHEN ZERSTÄUBERPARAMETERN	154
9.5	METALL(OID)ORGANISCHE VERBINDUNGEN IN EINER ALTLAST UND EINEM ALTSTANDORT	156
9.6	METALL(OID)ORGANISCHE VERBINDUNGEN IN KOMPOSTEN AUS INDUSTRIELLEN KOMPOSTIERUNGSANLAGEN AUS NRW	158
9.7	ZEITAUFGELÖSTE UNTERSUCHUNG EINES KOMPOSTWERKS	161
9.8	UNTERSUCHUNG DER BIOMETHYLIERUNG IN GARTENKOMPOSTERN	162
9.9	ZEITAUFGELÖSTE UNTERSUCHUNG DER BILDUNG METALL(OID)ORGANISCHER VERBINDUNGEN IN DER ERSTEN PHASE DER KOMPOSTIERUNG	164

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1: Vereinfachter Temperaturverlauf einer Kompostierung (BILITEWSKI <i>et al.</i> 2000).....	12
Abb. 3-1: Schematischer Aufbau der Hydrierapparatur	30
Abb. 3-2: Schematische Darstellung des verwendeten Microflow-Nebulisers und der Sprühkammer sowie der Kopplung mit der GC-Transferleitung.....	31
Abb. 5-1: pH-Kurve bei gleichzeitiger Zugabe von 10 mL einer 1 M NaBH ₄ - und 10 mL einer 2 M HCl-Lösung zu 40 mL eines 0,04 M Citratpuffers bei einer Dosiergeschwindigkeit von 1,25 mL/min	49
Abb. 5-2: GC-ICP-MS-Chromatogramm nach Derivatisierung eines Multistandards mittels pH-Gradient-HG	50
Abb. 5-3: Sequentielle Derivatisierung eines Multielementstandards mittels pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS	52
Abb. 5-4: Zerstäubereffizienzen und maximale Verdunstungsrate (bzw. theoretische Aufkonzentration) in Abhängigkeit des eingestellten Gasflusses bei unterschiedlichen Peristaltikpumpengeschwindigkeiten.....	59
Abb. 5-5: Aufkonzentration der Lösungen aus der Drainage der Sprühkammer relativ zur Ausgangslösung bei unterschiedlichen Peristaltikpumpengeschwindigkeiten und Zerstäubergasflüssen in der Reihenfolge der Versuchsdurchführung. Die theoretische Aufkonzentration des Ablaufs wurde unter der Annahme einer vollständigen Wasserdampfsättigung des Argonstroms am Ausgang der Sprühkammer berechnet.	60
Abb. 5-6: Aufkonzentration der Lösungen aus dem Ablauf der Sprühkammer relativ zur Ausgangslösung bei unterschiedlichen Peristaltikpumpengeschwindigkeiten und Zerstäubergasflüssen in der Reihenfolge der Versuchsdurchführung (Abkürzungen siehe Abb. 5-5). Die theoretische Aufkonzentration des Ablaufs wurde unter der Annahme einer vollständigen Wasserdampfsättigung des Argonstroms am Ausgang der Sprühkammer berechnet.	64
Abb. 5-7: Konzentration der Drainagelösungen nach sukzessiver Zugabe unterschiedlicher Spüllösungen relativ zur Konzentration der Multielementlösung	65
Abb. 5-8: Signalintensität einer Blindwertlösung sowie einer Multielementlösung mit einer Elementkonzentration von 1 bzw. 10 mg/L (siehe 4.3.3) bei einem Carriergasstrom von 0 L/min, einem Makeupgasstrom von 1,2 L/min sowie einer Peristaltikpumpengeschwindigkeit von 0,08 rps. Im Zeitraum zwischen 550 s und 1250 s wurde die Multielementlösung aspiriert, davor und danach die Blindwertlösung.	66
Abb. 5-9: Über IIK bestimmte Wiederfindung aufgetragen gegen den eingesetzten Massenfluss	69
Abb. 5-10: Über IIK bestimmter Massenfluss aufgetragen gegen den eingesetzten Massenfluss. Zusätzlich angegeben ist die Funktion sowie das Bestimmtheitsmaß der Ausgleichsgerade.	69
Abb. 5-11: Konzentrationen methylierter Arsenverbindungen sowie hydridgenerierbarer anorganischer Arsenspezies im Feinbodenanteil einer Altablagerung (Proben 1-5) und eines Altstandorts (Proben 6-8). Die Bestimmung erfolgte über pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen von Dreifachbestimmungen der Elementkonzentration.	72
Abb. 5-12: Konzentrationen organischer Zinnspezies sowie hydridgenerierbarer anorganischer Zinnspezies im Feinbodenanteil einer Altablagerung (Proben 1-5) und eines Altstandorts (Proben 6-8). Die Bestimmung erfolgte über pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen von Dreifachbestimmungen der Elementkonzentration.	72
Abb. 5-13: Konzentrationen methylierter Antimonverbindungen sowie hydridgenerierbarer anorganischer Antimonspezies im Feinbodenanteil einer Altablagerung (Proben 1-5) und eines Altstandorts (Proben 6-8). Die Bestimmung erfolgte über pH-Gradient-Hydridgenerierung und PT-GC-ICP-MS. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen von Dreifachbestimmungen der Elementkonzentration.....	73

Abb. 5-14: Minimum, Mittelwert und Maximum der Konzentration metal(oid)organischer Verbindungen in Kompost aus Kompostierungsanlagen ermittelt über HG-GC-ICP-MS nach GRÜTER <i>et al.</i> (2000). Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze sind als 0,001 µg/kg angegeben.....	74
Abb. 5-15: Konzentration methylierter Arsenverbindungen in Kompost in Abhängigkeit des eingesetzten Ausgangsmaterials der Kompostierungsanlage ermittelt über HG-GC-ICP-MS nach GRÜTER (2001). Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze sind als 0,001 µg/kg angegeben.....	75
Abb. 5-16: Konzentrationen metall(oid)organischer Spezies in Kompost aus einem kommunalen Kompostwerk. Die Bestimmung erfolgte über pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS. Angegeben sind Mittelwerte und rel. Standardabweichung von Dreifachbestimmungen der Elementkonzentration.	77
Abb. 5-17: Konzentrationen metall(oid)organischer Spezies bei Kompostierung von Biomüll. Die Bestimmung erfolgte über pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen von Dreifachbestimmungen der Elementkonzentration. Nicht angegebene Werte lagen unterhalb der Nachweisgrenze.....	81
Abb. 5-18: Konzentrationen metall(oid)organischer Spezies bei Kompostierung von mit Boden gemischtem Biomüll. Die Bestimmung erfolgte über pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen von Dreifachbestimmungen der Elementkonzentration. Nicht angegebene Werte lagen unterhalb der Nachweisgrenze.....	81
Abb. 5-19: Konzentrationen metall(oid)organischer Spezies bei Kompostierung von mit Boden gemischtem Biomüll sowie in anorganischer Form zugegeben Ge, Te und Bi. Die Bestimmung erfolgte über pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen von Dreifachbestimmungen der Elementkonzentration. Nicht angegebene Werte lagen unterhalb der Nachweisgrenze.....	82
Abb. 5-20: Temperaturkurve der Kompostierung von Standardinputmaterial in einem Laborkomposter. Die Temperatur wurde mit Hilfe zweier Temperaturfühler online aufgenommen, um die Temperatur im Zentrum und an der Innenwand der Komposter aufzunehmen.....	83
Abb. 5-21: Konzentration metall(oid)organischer Verbindungen während der Kompostierung von Standardinputmaterial nach Metall(oid)zugabe im Laborkomposter. Die Bestimmung erfolgte über pH-Gradient-Hydridgenerierung und PT-GC-ICP-MS. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen von Dreifachbestimmungen der Elementkonzentration, die nicht angegebenen Werte liegen unterhalb der Nachweisgrenze. Temperaturkurve siehe Abb. 5-20.....	84
Abb. 6-1: Vergleich der Verluste bei einfacher Rezirkulation durch das gaschromatographische System.....	92
Abb. 6-2: IIK-Korrekturfaktor der Versuchsreihe A bestimmt über die Aufkonzentration der Drainagelösung ohne Berücksichtigung von Adsorption im Probeaufgabesystem. Die Zerstäubungsexperimente wurden nach dem theoretischen Wert des Korrekturfaktors sortiert, der sich bei maximaler Verdunstung der Drainagelösung ergibt. Die Experimente mit Carriergasfluss 0,45 und Makeupgasfluss 0,25 wurden wegen Querkontamination nicht aufgenommen.	105
Abb. 6-3: IIK-Korrekturfaktor der Versuchsreihen B (Z 12,0%) und C bestimmt über die Aufkonzentration der Drainagelösung ohne Berücksichtigung von Adsorption im Probeaufgabesystem. Die Zerstäubungsexperimente wurden nach dem theoretischen Wert des Korrekturfaktors sortiert, der sich bei maximaler Verdunstung der Drainagelösung ergibt. Abkürzungen vgl. Abb. 6-2.....	105
Abb. 6-4: Vergleich der maximal nachgewiesenen Konzentrationen metall(oid)organischer Verbindungen in Kompost in Abhängigkeit von der Kompostierungsmethode.....	115
Abb. 6-5: Schematischer Aufbau des Laborreaktors im Technikums-Maßstab (MENZEL 2005).....	117

Tabellenverzeichnis

Tab. 2-1:	Bindungsenthalpien (ΔH^0) metall(oid)organischer Verbindungen in kJ/mol. Quelle CRAIG <i>et al.</i> (2003)	4
Tab. 2-2	LD ₅₀ -Werte verschiedener Arsen-, Zinn- und Quecksilberverbindungen (bezogen auf Ratte oder Maus).....	6
Tab. 2-3:	Fähigkeit zur Biomethylierung von Elementen in Abhängigkeit von der Organismenart ^a (THAYER 2002)	8
Tab. 2-4:	Übersicht über die biologischen Abfallbehandlungsanlagen in Deutschland differenziert nach der überwiegend eingesetzten Abfallart und der Anlagenkapazität. Quelle: Kompostatlas Online (ANS 2006).....	11
Tab. 2-5:	Kompostierungssysteme in Deutschland (Stand 1998). Quelle: KERN <i>et al.</i> 1998	11
Tab. 2-6:	Schwermetallgrenzwerte in der EU und den USA in mg/kg Trockenmasse. Quellen: BARTH 2001 (EU), DIAZ <i>et al.</i> 1993 (USA).....	14
Tab. 2-7:	Gesamtgehalte von Arsen in Bioabfall- und Grüngutkomposten aus Baden-Württemberg in mg/kg Trockengewicht. Quelle: BREUER <i>et al.</i> (1997).....	15
Tab. 2-8:	pH-Abhängigkeit bei der Hydridgenerierung metall(oid)organischer Verbindungen	18
Tab. 3-1:	Standardsubstanzen, korrespondierende Hydride sowie die in dieser Arbeit verwendete Kurzbezeichnungen der untersuchten metall(oid)organischen Spezies	27
Tab. 3-2:	Verwendete Chemikalien und Gase	28
Tab. 3-3:	Betriebsparameter des ICP-MS Agilent 7500 a (Agilent, Yokohama, Japan). Erläuterungen siehe Text.....	32
Tab. 3-4:	Für die Detektion mittels ICP-MS verwendete Massen. Die für die Quantifizierung eingesetzten Massen sind fett hervorgehoben.	33
Tab. 4-1:	Eingesetzte Mengen metall(oid)organischer Verbindungen in Nanogramm.....	36
Tab. 4-2:	Eingesetzte Mengen metall(oid)organischer Verbindungen in Nanogramm.....	38
Tab. 4-3:	Übersicht über die eingesetzten Pumpschläuche	39
Tab. 4-4:	Betriebsparameter ICP-MS VG Plasmaquad PQ2.....	45
Tab. 4-5:	Zusammensetzung der Ansätze in Gartenkompostern.	46
Tab. 5-1:	Speziesmuster bei Derivatisierung von Standards eines Methylierungsgrades im Vergleich zur Derivatisierung eines Multistandards. Eingesetzt wurden entweder die Spezies verschiedener Elemente des gleichen Methylierungsgrades bzw. ein Multistandard mit allen zur Verfügung stehenden methylierten Spezies sowie Mono- und Dibutylzinn (jeweils fett hervorgehoben). Die über IIK berechneten Mengen wurden auf die eingesetzten Mengen bezogen. Die Wiederfindungsraten der teilmethylierten und anorganischen Antimonspezies wurden auf die eingesetzte Menge von TMSbBr ₂ bezogen. Angegeben sind Mittelwerte und relative Standardabweichungen von Dreifachbestimmungen.....	51
Tab. 5-2:	Absolute Nachweisgrenzen (NWG) der GC-ICP-MS sowie Blindwerte und die aus den Standardabweichungen der Blindwerte resultierenden Nachweisgrenzen der pH-Grad-HG-GC-ICP-MS-Methode. Die Nachweisgrenzen der GC-ICP-MS wurden aus dem Dreifachen der Standardabweichung des Basislinienrauschens in dem Retentionszeitenbereich der einzelnen Spezies berechnet. Die Messung des Blindwertes wurde als Dreifachbestimmung durchgeführt.	53
Tab. 5-3:	Über IIK bestimmte Mengen bei direkter Analyse nach einfacher Kryosammlung und gaschromatographischer Trennung sowie nach Rezirkulation durch das GC-System. Angegeben sind die nicht blindwertkorrigierten Mittelwerte und relativen Standardabweichungen von Vierfachbestimmungen in Nanogramm. Die relativen Verluste der Spezies, die als Standardsubstanzen eingesetzt wurden, sind fett hervorgehoben.....	54

Tab. 5-4: Wiederfindungsraten bei der Analyse von Organometall(oid)en mittels pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS bezogen auf die eingesetzten Mengen der Standardsubstanzen. Angegeben sind die Mittelwerte und relativen Standardabweichungen von Vierfachbestimmungen.....	55
Tab. 5-5: Über IIK bestimmte Mengen einer Kompostprobe ohne und mit Addition eines Multistandards. Angegeben sind die Mittelwerte und relativen Standardabweichungen von Vierfachbestimmungen in Nanogramm. Die Spezies, die als Standardsubstanzen eingesetzt wurden, sind fett hervorgehoben.....	56
Tab. 5-6: Über IIK bestimmte Mengen eines Extrakts ohne und mit Addition eines Multistandards. Angegeben sind die Mittelwerte und relativen Standardabweichungen von Vierfachbestimmungen in Nanogramm. Die Spezies, die als Standardsubstanzen eingesetzt wurden, sind fett hervorgehoben.....	56
Tab. 5-7: Konzentration methylierter Arsenspezies in einer Kompostprobe, dem daraus erzeugten Extrakt sowie die relative Extraktionseffizienz. Angegeben sind die Mittelwerte und relativen Standardabweichungen von Vierfachbestimmungen bezogen auf das Feuchtgewicht. Weitere Angaben siehe Tab. 6-8.	57
Tab. 5-8: Zerstäubereffizienz und -fluss sowie bei maximaler Wasserdampfsättigung des Argonstroms theoretisch ableitbarer Wasserdampffluss, maximale Verdunstungsrate und Korrekturfaktor für die IIK in Abhängigkeit des eingestellten Gasflusses und der Peristaltikpumpengeschwindigkeit	58
Tab. 5-9: Zerstäubereffizienz und -fluss sowie bei maximaler Wasserdampfsättigung des Argonstroms theoretisch ableitbarer Wasserdampffluss, maximale Verdunstungsrate und Korrekturfaktor für die IIK in Abhängigkeit des eingestellten Gasflusses und der Peristaltikpumpengeschwindigkeit	61
Tab. 5-10: Mittelwerte und relative Standardabweichungen der Konzentrationen der im Ablauf aufgefangenen Lösungen normiert auf die Konzentrationen der Ausgangslösung. Die Mittelwerte und relativen Standardabweichungen wurden aus n=2 (Verdunstung) bzw. n=5 (Zerstäubung) Ansätzen ermittelt, die jeweils doppelt bestimmt wurden.....	62
Tab. 5-11: Zerstäubereffizienz und -fluss sowie bei maximaler Wasserdampfsättigung des Argonstroms theoretisch ableitbarer Wasserdampffluss, maximale Verdunstungsrate und Korrekturfaktor für die IIK in Abhängigkeit des eingestellten Gasflusses und der Peristaltikpumpengeschwindigkeit	63
Tab. 5-12: Mittelwert der Standardabweichung der Dreifachbestimmung der Aufkonzentration aller untersuchten Elemente in den Drainagelösungen (n=20x9=180) bei unterschiedlichen Normierungsmethoden.....	63
Tab. 5-13: Signalintensität für eine über den Zerstäuber in das Plasma eingebrachte Lösung mit 100 µg/L As und 10 µg/L Ga in Abhängigkeit der Heliumflussrate in der Reihenfolge der Versuchsdurchführung. Der Arsenmassenfluss wurde über Zerstäuberfluss und -effizienz unter Einbeziehung des Korrekturfaktors von 0,85 berechnet. Das ⁷⁵ As-Signal wurde um das Signal des Blindwerts (1825 cps) korrigiert. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen von jeweils ca. 30 Datenpunkten.	67
Tab. 5-14: Signalintensität, über IIK berechneter Massenfluss und Wiederfindungsrate eines gasförmigen AsH ₃ -Standards bei unterschiedlichen Massenflüssen in Reihenfolge der Versuchsdurchführung. Zur Nullwertkorrektur des ⁷⁵ As-Signals wurde das Signal bei 0 ng As/s verwendet. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen von jeweils ca. 60 Datenpunkten.	68
Tab. 5-15: Konzentrationen metall(oid)organischer Verbindungen in der Gasphase einer Deponie sowie jährlicher Massenfluss bei einem mittleren Volumenstrom von 950 m ³ /h. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen einer Vierfachbestimmung der Elementkonzentration.	70
Tab. 5-16: Probenbeschreibung Altablagerung (Proben 1-5) und Altstandort (Proben 6-8). Die Nummerierung der Proben wurde entsprechend der Probenahmestelle, der Buchstabe entsprechend der Tiefe der Rammkernsondierung vergeben. Skelett- und Trockenanteil der Bodenproben sind bezogen auf die Feinfraktion, bei Proben ohne	

Angabe war keine ausreichende Probenmenge zur Trockengewichtsbestimmung vorhanden.....	71
Tab. 5-17: Königswasserextrahierbarer Metall(oid)gehalt des Ausgangsmaterials	76
Tab. 5-18: Alter und relative Feuchte des Ausgangsmaterials und der untersuchten Mieten	77
Tab. 5-19: Gesamtmetallgehalt der Ausgangsmaterialien der Kompostansätze bestimmt über ICP-MS nach Mikrowellendruckaufschluss. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen von Dreifachbestimmungen mit Ausnahme des Bodens, der nur einfach bestimmt wurde.	79
Tab. 5-20: Relative Feuchte und Temperatur der Kompostansätze	80
Tab. 5-21: Konzentration volatiler metall(oid)organischer Verbindungen während der Kompostierung von Standardinputmaterial nach Metall(oid)zugabe im Laborkomposter in ng/m^3 . Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen von Dreifachbestimmungen der Elementkonzentration.	85
Tab. 6-1: Vergleich der Gesamtdauer der in dieser Arbeit eingesetzten pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS-Methode mit der HG-GC-ICP-MS-Methode nach GRÜTER <i>et al.</i> (2000).....	88
Tab. 6-2: Vergleich der Blindwerte der pH-Grad-HG-GC-ICP-MS-Methode mit den Blindwerten der Methode nach GRÜTER <i>et al.</i> (2001). Bei den Ergebnissen beider Methoden wurde der Korrekturfaktor von 0,85 eingerechnet.	91
Tab. 6-3: Vergleich der Verluste bei Rezirkulation durch das gaschromatographische System. Sowohl bei HAAS (2005) als auch KRUPP (1999) wurde eine Kapillar-GC-ICP-MS-Kopplung eingesetzt.	93
Tab. 6-4: Vergleich der mittels HG-GC-ICP-MS von GRÜTER (2002) und der über pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS von Hitzke (2005) ermittelten Konzentrationen metall(oid)organischer Verbindungen in PACS-2. Zusätzlich wurden die Wiederfindungsraten addierter Standards angegeben. Bei den Ergebnissen beider Methoden wurde der Korrekturfaktor von 0,85 eingerechnet.	95
Tab. 6-5: Vergleich der in dieser Arbeit und von MENZEL (2005) mittels pH-Grad-HG-GC-ICP-MS bestimmten Konzentrationen methylierter Arsenspezies in einer Kompostprobe. Angegeben sind die Mittelwerte und relativen Standardabweichungen von Vierfachbestimmungen in $\mu\text{g/kg}$ Feuchtgewicht.	98
Tab. 6-6: Allgemeine Anforderungen zur Emissionsbegrenzung staubförmiger anorganischer Stoffe nach TA Luft (2002)	110
Tab. 6-7: Konzentrationen methylierter Metall(oid)spezies nach 17-tägiger Kompostierung von Standardinputmaterial mit unterschiedlichen Kombinationen von Metall(oid)en. Die Bestimmung erfolgte über pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS durch MENZEL (2005). Die relative Trockenmasse, der Glühverlust und die Gesamtmetallkonzentration der Proben nach Kompostierung wurden im Rahmen dieser Arbeit bestimmt.....	122
Tab. 6-8: Konzentration methylierter Arsenverbindungen nach 15-tägiger Kompostierung von Standardinputmaterial mit unterschiedlichen Arsenkonzentrationen (eingesetzt als Natrium(meta)arsenit). Die Bestimmung erfolgte über pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS durch MENZEL (2005). Die relative Trockenmasse, der Glühverlust und die Gesamtmetallkonzentration der Proben nach Kompostierung wurden im Rahmen dieser Arbeit bestimmt.	122
Tab. 9-1: Speziesmuster bei Analyse von Organometall(oid)en mittels pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS. Eingesetzt wurden entweder die Spezies verschiedener Elemente eines Methylierungsgrades bzw. ein Multistandard mit allen zur Verfügung stehende methylierten Spezies sowie Mono- und Dibutylzinn (jeweils fett hervorgehoben). Angegeben sind Mittelwerte und relative Standardabweichungen von Dreifachbestimmungen.....	151
Tab. 9-2: Nach Derivatisierung von Standardgemischen über IIK bestimmte Mengen. Die eingesetzten Standards wurden fett hervorgehoben. Angegeben sind die Mittelwerte und relativen Standardabweichungen von Vierfachbestimmungen. Die eingesetzten Mengen sind in Tab. 4-2 angegeben.....	152

Tab. 9-3: Signalintensitäten und relative Standardabweichung der Multielement-Ausgangslösung mit einer Elementkonzentration von 100 µg/L. Angegeben sind die Mittelwerte von n=5 Einzelmessungen in cps (Zählimpulse pro Sekunde).....	153
Tab. 9-4: Relative Signalintensität der Ablaflösungen in Bezug zur Ausgangslösung. Die relative Standardabweichung wurde aus ca. 30 Datenpunkten einer Einzelmessung bestimmt. Mittelwert und Standardabweichung wurden formal wie in Tab. 9-3 angegeben.....	153
Tab. 9-5: Relative Signalintensität der Ablaflösungen in Bezug zur Ausgangslösung. Angegeben sind die Mittelwerte und relativen Standardabweichungen von Vierfachbestimmungen.....	154
Tab. 9-6: Konzentration der Ablaflösungen nach Zerstäubung von Spüllösungen in Bezug zur Multielement-Ausgangslösung. Angegeben sind die Werte einer Einfachfachbestimmung.	155
Tab. 9-7: Konzentration metall(oid)organischer Verbindungen in einer Altablagerung (Proben 1-5) und einem Altstandort (Proben 6-8) in µg/kg Feuchtgewicht der Feinbodenfraktion. Die sicher quantifizierbaren Konzentrationen sind fett wiedergegeben, die übrigen Werte (anorganische Spezies, Dibutylzinn) wurden zur Abschätzung der Größenordnung angegeben.	156
Tab. 9-8: Konzentration metall(oid)organischer Verbindungen in Kompost und Prozesswässern aus Kompostierungsanlagen ermittelt über HG-GC-ICP-MS nach Grüter et al. (2000). Angegeben sind die Mittelwerte in µg/kg Feuchtgewicht bzw. µg/L einer Doppelbestimmung. Die Gesamtgehalte wurden über ICP-MS nach Mikrowellendruckaufschluss ermittelt. Eingesetzte Abfallart: B: Biomüll, G: Grünabfall, M: Gemischter Abfall	158
Tab. 9-9: Konzentration metall(oid)organischer Spezies in Kompost aus einem kommunalen Kompostwerk in µg/kg Trockengewicht.....	161
Tab. 9-10: Konzentration volatiler metall(oid)organischer Spezies in einem kommunalen Kompostwerk in ng/m ³	162
Tab. 9-11: Konzentration metall(oid)organischer Verbindungen in Gartenkompostern bei Kompostierung von Biomüll in µg/kg Trockengewicht	162
Tab. 9-12: Konzentration metall(oid)organischer Verbindungen in Gartenkompostern bei Kompostierung von mit Boden gemischten Biomüll in µg/kg Trockengewicht.....	162
Tab. 9-13: Konzentration metall(oid)organischer Verbindungen in Gartenkompostern bei Kompostierung von mit Boden gemischtem Biomüll sowie in anorganischer Form zugegebenem Te und Germanium in µg/kg Trockengewicht	163
Tab. 9-14: Konzentration volatiler metall(oid)organischer Verbindungen in Gartenkompostern in ng/m ³	163
Tab. 9-15: Konzentration metall(oid)organischer Verbindungen während der Kompostierung von Standardinputmaterial nach Metall(oid)zugabe im Laborkomposter. Angegeben sind die über pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS bestimmten Mittelwerte und Standardabweichungen von Dreifachbestimmungen der Elementkonzentration. Zusätzlich angegeben sind das relativen Trockengewicht und der Glühverlust sowie die nach Mikrowellendruckaufschluss über ICP-MS bestimmten Gesamtmetallkonzentrationen.....	164

Abkürzungsverzeichnis

<NWG	unterhalb der Nachweisgrenze
a	Jahr
Abb.	Abbildung
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
cps	Zählimpulse pro Sekunde (counts per second)
d	Tag
DIN	Deutsche Industrie Norm
EI	Elektronenstoßionisation
f	femto (10^{-15})
Fa	Firma
FEP	Perfluor- (Ethylen-Propylen-) Kunststoff
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
h	Stunde
HG	Hydridgenerierung
Hrsg.	Herausgeber
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma (inductively coupled plasma)
IHK	Interelement-Interaggregat-Kalibration
IS	interner Standard
K	Kelvin
k.A.	keine Angabe
L	Liter
LD ₅₀	Dosis, die bei 50% der Versuchstiere lethal wirkt
LDPE	Low-Density Polyethylen
m	milli (10^{-3})
M	Molarität
μ	mikro (10^{-6})
Mio.	Millionen
m/z	Masse- zu Ladungsverhältnis
MS	Massenspektrometrie bzw. Massenspektrometer
n	nano (10^{-9})
NMR	Kernspinresonanz (Nuclear Magnetic Resonance)
n.b.	nicht bestimmt

n.u.	nicht untersucht
NWG	Nachweisgrenze
p	pico (10^{-12})
p.a.	pro analysi
PFA	Perfluoralkoxy-Copolymer
pH	negativer dekadischer Logarithmus der H^+ -Ionen-Konzentration
rel. Stabw.	Relative Standardabweichung
rps	Umdrehungen pro Sekunde (rounds per second)
RSF	Relativer Empfindlichkeitsfaktor
S.	Seite
sog.	so genannte
TA	Technische Anleitung
Tab.	Tabelle
THB	Tetrahydroborat(III)
u.a.	unter anderem
v.a.	vor allem
vgl.	vergleiche
z.B.	zum Beispiel
z.T.	zum Teil

Für die Bezeichnung der Organometall(oid)e werden Abkürzungen nach folgendem Schlüssel verwendet.

- Der erste Buchstabe gibt die Anzahl der Alkylgruppen an.

M	Mono
D	Di
T	Tri
Te	Tetra

- Der zweite Buchstabe steht für die Art der Alkylgruppe.

M	Methyl
E	Ethyl
B	Butyl

- Darauf folgt die chemische Abkürzung des Metall(oid)s.

Beispiel: DMHg: Dimethyl-Quecksilber $(CH_3)_2Hg$

Vorbemerkung zur Angabe und Darstellung der Daten

Alle in dieser Arbeit verwendeten Mengen- und Konzentrationsangaben wurden grundsätzlich auf die Masse des Metall(oid)s bezogen.

Bei der Darstellung der Mengen- und Konzentrationsangaben in Tabellen ergab sich die grundlegende Schwierigkeit der korrekten Rundung der stark unterschiedlichen Zahlenwerte, da sich diese innerhalb einer Tabelle um bis zu acht Größenordnungen unterschieden. Um eine bessere Übersichtlichkeit zwischen den Werten zu erreichen, wurden die originalen Mengen- und Konzentrationsangaben daher innerhalb einer Tabelle auf eine einheitliche Zahl Nachkommastellen gerundet. Um die Nachvollziehbarkeit der Berechnungen zu ermöglichen, wurden in der Regel mehr als die aufgrund der Messunsicherheit sinnvollen Stellen angegeben.

1 Einleitung

Methylierte Metall(oid)verbindungen stellen eine hoch interessante Klasse von Umweltschadstoffen dar. Während diese Verbindungen zwar vorwiegend durch den natürlichen Prozess der Biomethylierung mikrobiell in der Umwelt gebildet werden, kann die Entstehung dieser Verbindungen aber anthropogen sowohl durch Emission von Metall(oid)en als auch durch Beeinflussung der für die Biomethylierung wichtigen Rahmenparameter stark beeinflusst werden.

Insbesondere biologische Abfalltechniken weisen aufgrund der hohen mikrobiologischen Aktivität ein hohes Potenzial zur Bildung metall(oid)organischer Verbindungen auf, was bereits für anaerobe Techniken wie die Klärschlammbehandlung, nicht aber für die aerobe Kompostierung belegt worden ist. Die Untersuchung der Biomethylierung in der Kompostierung ist aber von besonderer Relevanz, da eine direkte Expositionsmöglichkeit der Arbeiter in den Kompostierungswerken gegeben ist und bei Ausbringung des Komposts auf landwirtschaftliche Flächen Organometall(oid)e in die Umwelt emittiert werden können.

Als erster Untersuchungsschritt sollten deshalb industrielle Kompostierungsanlagen auf metall(oid)organische Verbindungen hin untersucht werden. Zur Untersuchung der Biomethylierung in Kompost war zur besseren Kontrolle der Rahmenparameter die Entwicklung eines Modellsystems im Labormaßstab notwendig. Da es sich bei der Kompostierung um einen zeitlich ausgeprägt dynamischen Prozess handelt, sollte die Bildung metall(oid)organischer Verbindungen mit hoher zeitlicher Auflösung untersucht werden.

Die Erforschung der Biomethylierung wird wesentlich von der analytischen Methodenentwicklung limitiert. Da eine Vielzahl von Elementen biomethyliert werden kann, ist eine simultane Untersuchung methylierter Verbindungen mehrerer Elemente wichtig, um die Voraussetzungen zur Biomethylierung zwischen den Elementen vergleichen zu können. Dies stellt allerdings aufgrund der stark unterschiedlichen Eigenschaften der Spezies eine analytische Herausforderung dar. Als Lösungsansatz sollte untersucht werden, das analysierbare Speziesspektrum zu maximieren, indem innerhalb einer Analyse die Derivatisierungsbedingungen variiert werden.

Weitere Ziele der analytischen Methodenentwicklung waren die Reduktion der erforderlichen Analysendauer zur Erhöhung des analysierbaren Probenumfangs sowie die Erhöhung der Reproduzierbarkeit. Hierfür sollten die Probenvorbehandlung au-

tomatisiert und die analytischen Teilschritte parallelisiert werden. Darüber hinaus sollte die verwendete speziesunabhängige Quantifizierungsmethode überprüft und optimiert werden.

2 Theoretischer Teil

2.1 *Eigenschaften metall(oid)organischer Verbindungen*

Metall(oid)organische Verbindungen werden definiert als Verbindungen mit mindestens einer kovalenten Bindung zwischen einem Metall- oder Metalloidatom und einem organischen Rest und können entweder biotisch oder abiotisch in der Umwelt entstehen oder anthropogen eingetragen werden. Die häufigsten Metall(oid)-Verbindungen in der Umwelt, die durch biologische Prozesse gebildet werden, sind Methylderivate. Neben der Entstehung durch Biomethylierung werden Organometall(oid)e anthropogen produziert und in die Umwelt vor allem durch den großflächigen Einsatz als Pestizide und Fungizide emittiert. Die Verwendung butylierter Zinnverbindungen als Antifoulingmittel ist in der europäischen Union mittlerweile gesetzlich eingeschränkt. Der Einsatz von Tetraethylblei als Antiklopfmittel in Kraftstoffen ist in Deutschland durch das Benzinbleigesetz (1972) stark reduziert worden. Im Gegensatz dazu nimmt die Verwendung von Phenylarsenverbindungen als Mastbeschleuniger in der Schweine- und Geflügelmast in den USA und Südostasien deutlich zu (GARBARINO *et al.* 2003).

2.1.1 Stabilität

Metall(oid)organische Verbindungen sind hinsichtlich Oxidation thermodynamisch instabil, allerdings unterscheidet sich die Geschwindigkeit der Oxidation sehr stark zwischen den verschiedenen Spezies (HIRNER *et al.* 2000B). Während metall(oid)organische Verbindungen in der Atmosphäre durch photooxidativen Abbau relativ unbeständig sind, weisen dagegen viele in wässriger Lösung eine hohe Stabilität auf. Die Bindungsenthalpien metall(oid)organischer Verbindungen sind in Tab. 2-1 angegeben, die Stabilität metall(oid)organischer Verbindungen in unterschiedlichen Systemen wird ausführlich bei CRAIG *et al.* (2003) diskutiert.

Tab. 2-1: Standardbildungsenthalpie (ΔH^0) metall(oid)organischer Verbindungen in kJ/mol.
Quelle CRAIG *et al.* (2003)

	Gruppe	Gruppe	Gruppe	Gruppe
Periode	12	13 III	14 IV	15 V
2		$\text{B}(\text{CH}_3)_3$ -123	$\text{C}(\text{CH}_3)_4$ -167	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$ -24
3		$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ -81	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ -245	$\text{P}(\text{CH}_3)_3$ -101
4	$\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ +50	$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ -42	$\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ -71	$\text{As}(\text{CH}_3)_3$ +13
5	$\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ +106	$\text{In}(\text{CH}_3)_3$ +173	$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ -19	$\text{Sb}(\text{CH}_3)_3$ +32
6	$\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$ +94	$\text{Tl}(\text{CH}_3)_3$ -	$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ +136	$\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ +194

2.1.2 Toxizität

Die Ursache der erhöhten Toxizität metall(oid)organischer Verbindungen gegenüber den anorganischen Spezies liegt in der gleichzeitigen Existenz sowohl einer lipophilen bzw. hydrophoben Gruppe als auch eines hydrophilen Dipols (CRAIG 1986). Dadurch werden der Transport im Körper und die Diffusion durch Zellwände ermöglicht. Aufgrund der hohen Affinität zu Schwefel- und Stickstoffgruppen werden zudem enzymatische Reaktionen blockiert, was unter anderem zur Beeinträchtigung des Ionentransports und der Energiespeicherung führen kann (THAYER 1984, LÉONARD *et al.* 1980). Außerdem sind mutagene und teratogene Wirkungen sowie neurologische Störungen durch metall(oid)organische Verbindungen bekannt (LÉONARD und LAUWERYS 1980, LÉONARD *et al.* 1983).

Die Addition eines organischen Restes kann selbst bei in der anorganischen Form gering giftigen oder ungiftigen Elementen wie z.B. Germanium, Zinn oder Phosphor zu einer erheblichen Toxizität führen (THAYER 1984). Die Toxizität von metall(oid)organischen Verbindungen hängt von der Anzahl und der Art der Alkylgruppen (THAYER 1984) und von der Oxidationsstufe des Metall(oid)s ab. Bei Metalloiden (mit Ausnahme von Silizium) ist die Toxizität bei Spezies mit einer organischen Gruppe am größten, bei Germanium, Zinn, Blei, Quecksilber und Thallium, wenn die Anzahl der organischen Gruppen um eins geringer ist als die Periode (THAYER 1984). Die Empfindlichkeit gegenüber Alkylderivaten unterscheidet sich stark zwischen verschiedenen organischen Resten (THAYER 1984). Trimethylzinnverbindungen haben

gegenüber Insekten und Säugetieren eine hohe Toxizität, Tributylzinnverbindungen wirken am stärksten auf gram-positive Bakterien, Mollusken und Fische (BLUNDEN und CHAPMAN 1986). Organozinnverbindungen sind ab einer Konzentration von 1-50 µg/kg toxisch, deutliche Beeinträchtigungen treten bei Butylzinn bei Konzentrationen > 0,6 µg/L auf (COONEY 1988).

Neben der Anzahl und der Art der Alkylgruppen hat die Oxidationsstufe des Metall(oid)s einen starken Effekt auf die Toxizität von metall(oid)organischen Verbindungen. Da die organischen Arsen(V)-Spezies wesentlich weniger toxisch als die anorganischen Spezies sind (Tab. 2-2), wurde die Methylierung von Arsen als ein Detoxifikationsprozess interpretiert (VATHER und MARAFANTE 1988). Allerdings war aufgrund des Mangels an geeigneten Nachweistechiken über methylierte As(III)-Verbindungen bis vor kurzem wenig bekannt (LE *et al.* 2000). Untersuchungen an menschlichen Zellkulturen zeigen, dass die Toxizität von Monomethylarsenit (MMAs(III)), einem Intermediat der Arsenmethylierung, je nach Testmethode 2,7- bis 16,7-fach höher ist als von As(III) (PETRICK *et al.* 2000). Aufgrund dessen scheint die Methylierung von Arsen beim Menschen nicht nur ein Detoxifikationsprozess zu sein (LE *et al.* 2000). Die Ursache der gentoxischen Wirkung von Arsen ist noch unklar. Diskutiert werden eine Inhibition der DNA-Reparatur und oxidativer Stress (GEBEL 1997).

Im Vergleich zum chemisch sehr ähnlichen Arsen ist die Toxizität von Antimonspezies wenig untersucht. Das krebserregende Potenzial des dreiwertigen Antimons ist vermutlich ähnlich groß wie das des Arsens (GEBEL 1997). Auch die organischen Antimon(V)-Verbindungen sind weniger giftig als die anorganischen Oxide (CRAIG 1986a).

Monomethylquecksilber wirkt bei Tieren und Pflanzen 10- bis 100-fach toxischer als anorganisches Quecksilber, erste Effekte werden bei besonders empfindlichen Arten wie z.B. *Daphnia magna* bei Konzentrationen <0,04 µg/L beobachtet (BOENING 2000). Generell sind Larvenstadien empfindlicher als adulte Tiere. Methylquecksilber ist in der Lage, die Blut-Hirnschranke zu überwinden. In Säugetieren wurde eine gegenüber Fischen z.T. einhundertfach stärkere Anreicherung im Gehirn nachgewiesen (BOENING 2000).

Tab. 2-2 LD₅₀-Werte verschiedener Arsen-, Zinn- und Quecksilberverbindungen (bezogen auf Ratte oder Maus)

	LD ₅₀ -Wert [mg/kg]
Arsenwasserstoff	3 ^a
Trimethylzinnchlorid	12,6 ^b
Monomethylquecksilberchlorid	23,9-39,6 ^c
Arsenit	34,5 ^c
Dimethylzinndichlorid	80-160 ^b
Tetramethylarsen	900 ^c
Dimethylarsinsäure	1200 ^c
Monomethylzintrichlorid	1370 ^b
Monomethylarsonsäure	1800 ^c
Arsenocholin	6500 ^c
Trimethylarsinoxid	10600 ^c
Arsenobetain	> 10000 ^c

^a TAMAKI und FRANKENBERGER (1992)^b KLEIN und WOGGON (1983)^c KAISE *et al.* (1998)^d THAYER (1984)

Im Gegensatz zu der Toxizität ionischer Verbindungen sind über die Toxizität volatiler Verbindungen relativ wenig Daten vorhanden, da Expositionsversuche mit diesen Verbindungen nur sehr schwierig durchzuführen sind. Insbesondere die Toxizität von Trimethylarsin wird kontrovers diskutiert. Während die Bildung von Trimethylarsin für die Vergiftungsfälle durch arsenhaltige Tapeten von verantwortlich gemacht wurde (GOSIO 1897, CHALLENGER 1945), wurde diese Hypothese in einem aktuellen Review angezweifelt und Trimethylarsin als relativ ungiftig eingestuft (CULLEN und BENTLEY 2005). ANDREWES *et al.* (2003 und 2004) konnten hingegen zeigen, dass Trimethylarsin, Dimethylarsin sowie Trimethylstibin hochgradig genotoxisch sind.

2.1.3 Mobilität

Im Vergleich zu den anorganischen Metall(oid)en, die in anaeroben Sedimenten schwerlösliche Salze bilden, weisen metall(oid)organische Verbindungen eine erhöhte Mobilität auf. Permethylierte Metall(oid)e und die Hydride teilmethylierter Verbindungen sind aufgrund ihres hohen Dampfdruckes leicht flüchtig (HIRNER *et al.* 2000b). Während Organometall(oid)verbindungen in Lipiden generell gut löslich sind, zeigen in Wasser nur teilalkylierte Spezies eine hohe Löslichkeit; permethylierte Spezies sind hingegen in Wasser nahezu unlöslich (HIRNER *et al.* 2000b). Durch Adsorption

an Schwebstoffe ist aber auch ein Transport schwer löslicher Verbindungen im Wasser möglich.

2.1.4 Akkumulation in der Nahrungskette

Metall(oid)organische Verbindungen kommen in Böden und Gewässern üblicherweise in sehr geringen Konzentrationen vor, so dass trotz einer z.T. hohen Toxizität die absolute Giftigkeit gering ist. Allerdings können teilmethylierte ionische Metall(oid)derivate aufgrund der gegenüber den anorganischen Metall(oid)spezies stark erhöhten Lipid-Löslichkeit über die Nahrungskette akkumuliert werden.

MMHg kann sich in aquatischen Organismen gegenüber der Wasserkonzentration um Faktor 10.000-100.000 anreichern (BOENING 2000). Filtrierende Organismen zeigen bereits in den unteren trophischen Ebenen eine extreme Anreicherung von Tributylzinn bis zu Faktor 50.000-100.000 (LAUGHLIN 1996). Umfangreiche Studien über die Bioakkumulation von MMHg und TBSn zeigen, dass die Bioakkumulierbarkeit dieser Verbindungen den Verteilungskoeffizienten Octanol/Wasser (K_{OW}) – als Maß für die Lipophilie – um mehrere Größenordnungen überschreiten kann (BOENING 2000 bzw. LAUGHLIN 1996). In einem deutlich geringeren Maß konnte auch die Aufkonzentration organischer Arsenverbindungen in der aquatischen Nahrungskette nachgewiesen werden (MAEDA *et al.* 1990).

2.2 Methylierung von Metall(oid)en in der Umwelt

Die Biomethylierung wird als enzymatisch kontrollierter Prozess angesehen, bei dem stufenweise Methylgruppen auf ein Metall(oid) übertragen werden (DOPP *et al.* 2004). Die zuerst entstehenden teilmethylierten Spezies sind aufgrund des ionischen Charakters wasserlöslich, permethylierte Spezies sind hingegen neutral und daher volatil. Die Methylierung in der Umwelt wurde bislang für die folgenden 18 Elemente mit einer Atomzahl größer 11 nachgewiesen: Phosphor, Schwefel, Chlor, Nickel, Germanium, Arsen, Selen, Brom, Cadmium, Zinn, Antimon, Tellur, Iod, Quecksilber, Thallium, Blei, Bismut und Polonium (THAYER 1995, HIRNER *et al.* 2000b, THAYER 2002).

Eine der wichtigsten Verbindungen bei der Biomethylierung ist Methylcobalamin ($\text{CH}_3\text{CoB}_{12}$), ein Derivat des Vitamins B₁₂. Weitere Verbindungen sind S-Adenosylmethionin (SAM) und Methyltetrahydrofolat (MTHF) (GADD 1993, RIDLEY *et al.* 1977). Diese Verbindungen sind an enzymatischen Reaktionen im C1-Stoffwechsel beteiligt. Während SAM und MTHF die Methylgruppe als Carboniumion

(CH_3^+) übertragen, kann die Methylgruppe durch Methylcobalamin als Radikal ($\text{CH}_3\cdot$), Carbonium- (CH_3^+) oder Carbanion (CH_3^-) transferiert werden (RIDLEY *et al.* 1977).

Für Methylcobalamin konnte sowohl die nicht-enzymatische als auch die enzymatische Methylierung gezeigt werden (THAYER 2002, CHOI *et al.* 1994, MICHALKE 1999, WEHMEIER *et al.* 2004). Die Methylierung durch SAM scheint ausschließlich enzymatisch katalysiert zu sein (ZAKHARYAN *et al.* 1995).

Biomoleküle wie z.B. Iodmethan, Betaine und Huminsäuren sind in der Lage, Metall(oid)spezies zu oxidieren und zu methylieren (GADD 1993). Außerdem können durch Transmethylierung Methylgruppen von Organometall(oid)en auf Metall(oid)e übertragen werden (EBINGHAUS *et al.* 1993).

Obwohl die mikrobiologische Bildung die wichtigste Quelle für Organometall(oid)e in der Umwelt darstellt, wurde auch bei höheren Organismenarten die Fähigkeit zur Methylierung nachgewiesen (Tab. 2-3). Allerdings können nicht alle Metalle von allen Organismen typen methyliert werden (THAYER 2002) und die Fähigkeit zur Biomethylierung kann sich stark innerhalb eines Organismustyps unterscheiden (CRAIG *et al.* 2004).

Tab. 2-3: Fähigkeit zur Biomethylierung von Elementen in Abhängigkeit von der Organismenart^a (THAYER 2002)

Periodische Gruppennummer								
9	10	11	12	13	14	15	16	17
				Al nn	Si nn	P 1	S 1-4	Cl 2,3
Co 1-4	Ni 1	Cu nn	Zn nn	Ga nn	Ge 1(?)	As 1-4	Se 1-4	Br 2,3
			Cd 1(?)	In nn	Sn 1,2	Sb 1,2	Te 1,2,4	I 1-3
			Hg 1	Tl 1	Pb 1,2(?)	Bi 1	Po 1,2	At nn

^a (1) Bakterien; (2) Pilze, Algen, Hefe; (3) Pflanzen; (4) Tiere
nn: Biomethylierung nicht nachgewiesen

Ein ausführlicher Überblick über die in der Umwelt nachgewiesenen Konzentrationen metall(oid)organischer Verbindungen ist bei KÜHNELT und GÖSSLER (2003) sowie DÜSTER (2004) zu finden. In der Umwelt werden sowohl in naturnahen als auch kontaminierten Systemen typischerweise Methylierungsraten (der Anteil der methylierten Spezies am Gesamtgehalt) zwischen 0,01% und 3% erreicht (DOPP *et al.* 2004), allerdings wurden Methylierungsraten von bis zu 65% nachgewiesen (MINAGAWA und

TAKIZAWA 1980). Aufgrund der hohen toxikologischen Relevanz ist die Methylierung von Arsen und Quecksilber am intensivsten untersucht worden.

Quecksilber wird in Sedimenten vermutlich vorwiegend durch Sulfatreduzierer methyliert (GILMOUR und HENRY 1991, COMPEAU und BARTHA 1985). Maximale Methylierungsraten wurden unter anaeroben Bedingungen mit einem Redoxpotenzial zwischen -100 und $+150$ mV gefunden, obwohl die Methylierung von Quecksilber auch unter aeroben Bedingungen möglich ist (CRAIG 1986b). In epilimnischen Sedimenten fanden BODALY *et al.* (1993) einen deutlichen Anstieg der Produktion von MMHg mit dem Anstieg der Temperatur, wobei sowohl die Methylierungsrate gesteigert als auch die Demethylierungsrate mit steigender Temperatur gesenkt wurden. Neben diesen Faktoren hat das Nährstoffangebot einen wesentlichen Einfluss auf die mikrobielle Biozönose und dadurch auch für die Biomethylierung. So stellten GILMOUR und HENRY (1991) durch Zugabe von Sulfat zu Sedimentproben eine Steigerung der Quecksilbermethylierung fest, die sie auf eine Förderung der sulfatreduzierenden Bakterien zurückführen.

Die biologische Methylierung von Arsen ist ein in der Umwelt weit verbreiteter Prozess und wurde an einer Vielzahl von Organismen sowohl unter aeroben als auch unter anaeroben Bedingungen nachgewiesen (KÜHNELT und GÖSSLER 2003). Die Methylierung verläuft stufenweise über Reduktion von penta- zu trivalenten Spezies und anschließender oxidativer Methylierung über den sog. Challengermechanismus (CHALLENGER 1945). Außer Methylderivaten können vor allem in marinen Organismen Arsenobetaine, -choline, -zucker und -phospholipide gebildet werden, die vermutlich zur Detoxifizierung dienen (GADD 1993).

Versuche mit isotonenangereichertem Antimon deuten auf eine stufenweise Methylierung von Antimon analog zum Challengermechanismus für Arsen hin (WEHMEIER *et al.* 2004). Unter Laborbedingungen konnte in Bodenproben unter anaeroben Bedingungen nach der Zugabe von Kaliumantimontartrat und Kaliumhexahydroxyantimon die Produktion von Trimethylstibin nachgewiesen werden (GÜRLEYÜK *et al.* 1997). JENKINS *et al.* (1998) sowie BENTLEY und CHASTEEN (2002) konnten in Versuchen eine Biomethylierung von Antimon auch unter aeroben Bedingungen nachweisen.

Die Prozesse der Methylierung von Zinn und Quecksilber weisen Ähnlichkeiten auf; auch die Methylierung von Zinn scheint durch Sulfatreduzierer katalysiert zu werden (GILMOUR und HENRY 1991). Durch Laboruntersuchungen konnte eine Methylierung von Zinn sowohl unter aeroben als auch anaeroben Bedingungen nachgewiesen

werden (THAYER 2002), scheint aber in der Umwelt vor allem in anaeroben Zonen stattzufinden (GILMOUR und HENRY 1991). Allerdings existieren wenige mechanistische Arbeiten zur Methylierung in der Umwelt (CIMA *et al.* 2003).

Aufgrund der industriellen Nutzung entwickelte sich Tellur in den letzten Jahren zu einem umweltrelevanten Schadstoff (ARAYA *et al.* 2003). Über die Biomethylierung von Tellur stehen vergleichsweise wenig Daten zur Verfügung. In Reinkulturexperimenten konnte für eine Reihe von Bakterien und Pilzen die Fähigkeit zur Methylierung von anorganischem Tellur belegt werden (FELDMANN 2003). Die Toxizität methylierter Tellurverbindungen wurde bisher nicht untersucht, oral aufgenommenes Tellur wird teilweise zu Dimethyltellurid umgewandelt, was einen intensiven Knoblauchgeruch verursacht (FELDMANN 2003).

Die Biomethylierung von Germanium ist bisher wenig untersucht und wurde nur durch anaerobe Bakterien nachgewiesen (LEWIS *et al.* 1993). In Gas- und Wasserproben aus Geothermalquellen konnte dagegen sowohl unter aeroben als auch anoxischen Bedingungen die Produktion von TeMGe belegt werden (HIRNER *et al.* 1998). Da es allerdings keine anthropogene Quelle für methylierte Germaniumverbindungen gibt, müssen die nachgewiesenen methylierten Spezies allein aus der Biomethylierung stammen (THAYER 2002).

2.3 Grundlagen der biologischen Abfalltechnik

2.3.1 Entwicklung der Abfalltrennung und biologischen Abfalltechnik

Die Vorteile der getrennten Sammlung und Verarbeitung organischer Abfälle liegen einerseits in der Wiederverwertung der organischen Anteile nach Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW-/AbfG 1994) und andererseits in der Minimierung der organischen Fraktion in Mülldeponien. Während die Kompostierung von unsortiertem Hausmüll in Deutschland kaum noch von Bedeutung ist, wird diese Praxis noch in vielen Mitgliedstaaten der EU angewendet (BARTH 2000).

Ca. 32% des Hausmüllaufkommens in Deutschland sowie in der EU können biologisch über Kompostierung und anaerobe Vergärung behandelt werden, was für das Jahr 1998 einem theoretischen Potenzial von 9 bzw. 50 Mio. Tonnen entspricht (BARTH 2000). In Deutschland werden bereits über 80% der organischen Abfälle (entsprechend 7 Mio. Tonnen) durch biologische Abfalltechniken behandelt (BARTH 2000). Überwiegend wird hierbei die Kompostierung mit einer gesamten Behand-

lungskapazität von 7,1 Mio. t/a (Stand 1998) und in geringerem Umfang anaerobe Fermentierung (1,2 Mio. t/a) eingesetzt (KERN *et al.* 1998).

Die wichtigsten organischen Abfallarten sind biologisch abbaubarer Abfall aus der getrennten Müllsammlung (sog. Biomüll) und Grünabfall (z.B. Gras, Laub, Strauchschnitt) (Tab. 2-4). In der mechanisch-biologischen Aufbereitung werden aerobe oder anaerobe Behandlungstechniken eingesetzt, um das Gasbildungspotenzial von Restmüll vor der Einlagerung in Deponien zu vermindern.

Tab. 2-4: Übersicht über die biologischen Abfallbehandlungsanlagen in Deutschland differenziert nach der überwiegend eingesetzten Abfallart und der Anlagenkapazität. Quelle: Kompostatlas Online (ANS 2006)

	1000 bis 6500 t/a	Ab 6500 t/a
Grüngutkompostierung	115	42
Bioabfallkompostierung	179	203
Vergärung	10	34
mechanisch-biologische Aufbereitung	28 (ohne Differenzierung nach Anlagenkapazität)	

2.3.2 Kompostierungssysteme in Deutschland

In Deutschland werden unterschiedliche Verfahren für die industrielle Kompostierung eingesetzt (Tab. 2-5).

Tab. 2-5: Kompostierungssysteme in Deutschland (Stand 1998). Quelle: KERN *et al.* 1998

System	Zahl der Anlagen	Rel. Anteil Anlagenzahl	Behandlungskapazität [Mio. t/a]	Rel. Anteil Behandlungskapazität
Dreiecksmieten offen/überdacht	327	61%	3,6	51%
Tafelmieten	78	15%	1,4	20%
Boxen- und Containerverfahren	58	11%	0,8	11%
Tunnel- und Zeilenkompostierung	23	4%	0,5	6%
Rottetrommel	15	3%	0,2	3%
Brikolarekompostierung	6	1%	0,3	4%
Sonstige bzw. keine Angabe	28	5%	0,3	4%
Summe	535	100%	7,1	100%

Das dominierende Verfahren ist die technisch einfachere Mietenkompostierung, die entweder mit in der Regel passiv belüfteten Dreiecksmieten oder aufgrund des geringeren Platzbedarfs mit großen Tafelmieten erfolgt. Diese können Höhen von mehreren Metern erreichen und erfordern zumeist eine aktive Belüftung sowie spezielle Umsetzgeräte (KERN *et al.* 1998). Zu den Systemen mit aktiver Belüftung gehören Druck- und Saugsysteme, wobei aufgrund der Sporenbelastung der Raumluft in Deutschland zunehmend Saugsysteme eingesetzt werden.

Die übrigen Verfahren können als Intensivrottesysteme zusammengefasst werden, bei denen entweder durch dynamische oder belüftete statische Verfahren in relativ kurzer Zeit Frischkompost erzeugt wird, der dann in der Regel durch Mietenkompostierung zu Reifkompost verarbeitet wird (CORD-LANDWEHR 2002).

2.3.3 Grundlagen der Kompostierung

Die Kompostierung gliedert sich typischerweise in vier Phasen (BILITEWSKI *et al.* 2000) (Abb. 2-1):

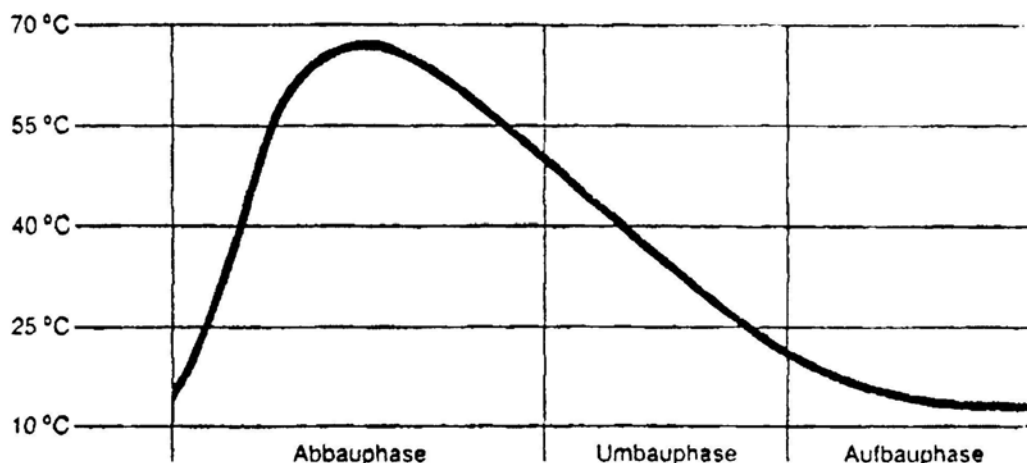


Abb. 2-1: Vereinfachter Temperaturverlauf einer Kompostierung (BILITEWSKI *et al.* 2000)

– Anlaufphase oder Initialphase

In dieser Phase, die in der Regel 12-24 Stunden dauert, vermehren sich die im Biomüll vorkommenden mesophilen Organismen bis zu einer Temperatur von 45°C stark.

– Haupt- oder Intensivrotte (Abbauphase)

Durch die hohe Stoffwechselaktivität steigen die Temperaturen auf 40-75°C, was zu einer starken Vermehrung insbesondere von thermophilen aeroben *Bacillus*-Arten führt, die mittels extrazellulären Enzymen Proteine, Hemizellulosen sowie Zellulose depolymerisieren (FRITSCH 1998). Des Weiteren kommt es zu einer

Hygienisierung des Komposts durch Abtötung bakterieller Krankheitserreger, Viren und keimungsfähiger Samen, wofür über einen Zeitraum von 2 Wochen eine Minde-temperatur von über 55°C bzw. eine Woche über 65°C erreicht werden muss (CORD-LANDWEHR 2002).

– Mesophile Phase (Umbauphase)

Die Abkühlung des Rottekörpers führt zu einer erneuten Zunahme der mesophilen Organismen bei Temperaturen unterhalb von 45°C, die aber in der Artzusammensetzung nicht der mesophilen Mikrobiozönose zu Beginn der Kompostierung entspricht (RYCKEBOER *et al.* 2002).

– Abkühlungs- oder Reifephase (Aufbauphase)

In dieser Phase der Kompostierung findet der hauptsächlich durch Actinomyce-ten geleistete Abbau schwerer zersetzbarer Verbindungen, wie z. B. Lignin und der Aufbau von Huminstoffen statt.

Nach einem Kompostierungszeitraum von 1-4 Wochen kann das Material als sog. „Frischkompost“ verwendet werden, wenn es einen Rottegrad von II-III aufweist, was einer maximalen Selbsterhitzungstemperatur von 60 bzw. 50°C entspricht (BUNDESGÜTEGEMEINSCHAFT KOMPOST). Bei höherer Kompostierungsdauer und einem Rottegrad von IV (40°C) oder V (30°C) wird das Material als sog. „Fertigkompost“ bezeichnet.

Das Optimum des Wassergehalts liegt üblicherweise um 55% bezogen auf die Feuchtmasse; unterhalb von 20% sind keine biologischen Vorgänge mehr möglich (BILITEWSKI *et al.* 2000). Eine weitere Voraussetzung für die Kompostierung ist eine ausreichende Sauerstoffversorgung während der Rotte (FRITSCH 1998). Bei unzu-reichender Luftzufuhr können sich Abbauprodukte wie Alkohole und organische Säuren bilden, die zu einer Hemmung des Kompostierungsprozesses führen können.

2.3.4 Schwermetallgehalte in Kompost

Der Gehalt der Schwermetalle Cd, Cr, Cu, Ni und Hg in Kompost wird in den meis-ten EU-Mitgliedsländern reglementiert, nur in den USA wird auch ein Grenzwert für die Arsenbelastung vorgeschlagen (Tab. 2-6).

Tab. 2-6: Schwermetallgrenzwerte in der EU und den USA in mg/kg Trockenmasse. Quellen: BARTH 2001 (EU), DIAZ *et al.* 1993 (USA)

Staat	Qualitätsstandard aus	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	As
Österreich	Bioabfallverordnung Klasse A	1	70	150	0,7	60	120	500	-
Belgien (Flandern)	Landwirtschaftsministerium	1,5	70	90	1	20	120	300	-
Dänemark	Landwirtschaftsministerium	0,4	-	1000	0,8	30	120	4000	-
Deutschland	Bioabfallverordnung Typ II	1,5	100	100	1	50	150	400	-
Irland	Entwurf	1,5	100	100	1	50	150	350	-
Luxemburg	Umweltministerium	1,5	100	100	1	50	150	400	-
Niederlande	„Kompost“ Klasse II	1	50	60	0,3	20	100	200	-
Spanien (Katalonien)	Klasse A (Entwurf)	2	100	100	1	60	150	400	-
Schweden	Qualitätssicherungsorganisation	1	100	100	1	50	100	300	-
Großbritannien	TCA Qualitätslabel	1,5	100	200	1	50	150	400	-
USA	Klasse 1 (Entwurf)	5	100	300	3	50	250	500	10

Obwohl in der deutschen Düngeverordnung (DüngeV, 1996) bei Ausbringung von Düngern auf landwirtschaftliche oder gartenbauliche Flächen für Arsen eine Kennzeichnungspflicht ab 20 mg/kg und ein Grenzwert von 40 mg/kg vorgeschrieben ist, sind Komposte ebenso wie Wirtschaftsdünger und Klärschlämme von dieser Verordnung ausgenommen.

Durch die getrennte Sammlung von Bioabfällen konnte eine erhebliche Minderung der Schwermetallgehalte erreicht werden. Der Kompost der meisten Kompostierungsanlagen in Deutschland entspricht den Grenzwerten der Bioabfallverordnung (BioAbfVO 1998) und enthält weniger Schwermetalle als Kompost aus Privathaushalten (KERN *et al.* 1998).

Im Gegensatz zu den in der Bioabfallverordnung reglementierten Schwermetallen sind über andere Metall(oid)e wenige Daten vorhanden. In Tab. 2-7 wurden die Arsengesamtgehalte in Bioabfall- und Grüngutkomposten aus Baden-Württemberg verglichen.

Tab. 2-7: Gesamtgehalte von Arsen in Bioabfall- und Grüngutkomposten aus Baden-Württemberg in mg/kg Trockengewicht. Quelle: BREUER *et al.* (1997)

Arsen (As)	Mittelwert	Median	Min.	25% Perc.	75% Perc.	Max.	Anzahl
Bioabfallkomposte	3,65	3,41	1,63	2,80	4,18	16,5	191
Grüngutkomposte	4,74	4,61	1,58	3,24	6,03	8,89	86

Insgesamt liegen die As-Gehalte der Komposte zwar mit 1,6 bis 16,5 mg/kg im Bereich der As-Gehalte von natürlichen Böden (etwa 0,1 bis 40 mg/kg) (BREUER *et al.* 1997), liegen aber überraschend hoch, da unkontaminierte Landpflanzen typischerweise 0,2-0,4 mg/kg As enthalten (KÜHNELT und GÖSSLER 2004). Zwar steigt durch die Verstoffwechslung des organischen Kohlenstoffanteils im Verlauf der Kompostierung die Konzentration an, aber im europäischen Mittel liegt die Masse der Kompostprodukte bei lediglich 50% der Masse des biologisch behandelten Abfalls (BARTH 2000). Als Eintragspfad von Arsen und Antimon im Kompost kommen v.a. anhaftende Boden- und Staubpartikel in Betracht, weshalb bei der Kompostierung von Grüngut aus geogen oder anthropogen belasteten Gebieten relativ hohe As- und Sb-Gehalte zu erwarten sind. Die Arsenbelastung von Grüngutkomposten liegt allerdings nur geringfügig über dem von Bioabfallkomposten. Aufgrund der hohen mittleren Arsenkonzentrationen in Bioabfall ist neben den als sog. „Fehlwürfe“ bezeichneten Fremdstoffen, die u.a. aufgrund ihrer Schadstoffbelastung (z.B. Inhalt von Staubsaugerbeuteln), nicht zur Kompostierung geeignet sind, eine allgemeine Grundbelastung der Abfälle zu vermuten.

2.3.5 Organometall(oid)e in der biologischen Abfalltechnik

Obwohl in der biologischen Abfalltechnik aufgrund der hohen mikrobiologischen Aktivität optimale Bedingungen für eine Biomethylierung zu vermuten sind, wurden bisher vergleichsweise wenige Untersuchungen durchgeführt. Am intensivsten wurden Deponien untersucht; in der Gasphase wurden verschiedene methylierte Verbindungen mit Konzentrationen von bis zu $X00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nachgewiesen (FELDMANN *et al.* 1994, FELDMANN und HIRNER 1995, DOPP *et al.* 2004, MITRA *et al.* 2003). HIRNER *et al.* (2000a) wiesen bis zu $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ methylierter Arsen- und bis zu $20 \mu\text{g}/\text{kg}$ methylierter Zinnspezies im Abfall einer Hausmülldeponie nach.

In der Gasphase von Klärschlammfermentern konnten ebenfalls hohe Konzentrationen volatiler Methyl- und Hydridspezies nachgewiesen werden (FELDMANN 1995,

KRUPP 1998). Sowohl in Deponien als auch Klärschlammfermentern wurden Sb- und As-Spezies im $\mu\text{g}/\text{m}^3$ -Bereich nachgewiesen, in Deponien wurden zusätzlich hohe Mengen von Sn-, in Klärschlammfermentern hingegen hohe Mengen von Bi-Spezies nachgewiesen. Bei der Vergärung von mit Tellur belastetem Faulschlamm wurden innerhalb von zwei Wochen Konzentrationen zwischen 1,2 und 161 $\mu\text{g}/\text{kg}$ DMTe Faulschlamm gebildet (FELDMANN 2003).

HIRNER *et al.* (2000a) untersuchten verschiedene hoch mit Metall(oid)en belastete Altlasten, die Konzentrationen methylierter Arsenspezies lagen allerdings unterhalb von 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$, von Zinn und Antimonspezies unterhalb von 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Von MAILLEFER *et al.* (2003) wurde die erste Untersuchung metall(oid)organischer Verbindungen in Kompost zeitnah mit den ersten Ergebnissen dieser Arbeit veröffentlicht (DIAZ-BONE *et al.* 2004). In dieser Studie wurde allerdings nur die Gasphase analysiert, in der mit der eingesetzten Methodik keine metall(oid)organischen Verbindungen nachgewiesen werden konnten; lediglich Methyljodid wurde detektiert. Dies könnte einerseits auf analytische Gründe zurückzuführen sein, da die Kryosammlung nicht vor Ort durchgeführt wurde und die Verbindungen in der als Transportgefäß verwendeten Glaskammer zerfallen sein könnten. Da nur nach einer Woche Prozessdauer bei einer Mietemperatur von 61°C beprobt wurde, ist es weiterhin möglich, dass flüchtige Organometall(oid)e noch nicht gebildet wurden.

Trotz des aufgrund der starken mikrobiellen Aktivität hohen Potenzials zur Biomethylierung sind metall(oid)organische Verbindungen in der Kompostierung bisher noch nicht genauer untersucht worden (MAILLEFER *et al.* 2004). Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass in dem überwiegend aeroben Kompost eher geringe Konzentrationen von metall(oid)organischen Verbindungen erwartet wurden, da diese Spezies in Kontakt mit Sauerstoff wieder zerfallen können.

2.4 Derivatisierung metall(oid)organischer Verbindungen mittels Hydridgenerierung

Die Hydridgenerierung ist ein Standardverfahren für die Analyse von hydridbildenden Elementen, zu denen Arsen, Antimon, Bismut, Germanium, Blei, Selen, Tellur und Zinn gehören (DEDINA und TSALEV 1995). Darüber hinaus wird die Hydridgenerierung von einer Vielzahl von Arbeitsgruppen zur Derivatisierung von Organometall(oid)en eingesetzt, insbesondere methylierter Arsen-, Zinn-, Antimon-, Quecksilber- und Germaniumspezies sowie butylierter Zinnspezies (DEDINA und TSALEV 1995). Ein wesentlicher Vorteil der Methode liegt in der Möglichkeit der Volatilisie-

rung flüchtiger Hydride, da durch Separation von der Probenmatrix und anschließender Aufkonzentrierung der Analyten in einer gekühlten Sammelfalle (sog. Kryofokussierung) eine Steigerung der Nachweisempfindlichkeit um mehrere Größenordnungen erreicht werden kann. Durch gaschromatographische Trennung können unterschiedlich alkylierte Spezies differenziert werden. Spezies mit unterschiedlichen Oxidationsstufen bilden allerdings dieselben Hydride, eine Speziation kann nur durch die Wahl der geeigneten Reaktionsbedingungen, insbesondere dem pH-Wert, erreicht werden (chemische Speziation). Aufgrund der einfachen Probenvorbereitung und hohen Nachweisstärke ist die Hydridtechnik ein weit verbreitetes Verfahren.

Trotz der großen Bedeutung in der analytischen Chemie war der grundlegende Mechanismus der Hydridgenerierung bis vor kurzem Gegenstand intensiver Debatten und wurde erst vor kurzem weitestgehend aufgeklärt; die wesentlichen Thesen und experimentellen Studien wurden von D'ULIVO (2004) zusammengefasst.

Von mehreren Autoren wurde die von ROBBINS und CARUSO (1979) vorgeschlagene Hypothese favorisiert, dass bei Derivatisierung mittels Tetrahydroborat(III) (THB) gemäß Reaktionsgleichung (1) naszierender Wasserstoff gebildet wird, der dann mit anorganischen und organischen Ionen der hydridbildenden Elemente nach Reaktionsgleichung (2) reagiert.



Reaktion (1) ist allerdings wegen des hohen Standardpotenzials von H^+/H nicht möglich ($E^0(\text{H}^+/\text{H}) = -2,016$, $E^0(\text{H}_3\text{BO}_3/\text{BH}_4) = -0,482$). Durch Versuche mit deuterierten Reagenzien konnte Reaktion (1) experimentell widerlegt und der direkte Wasserstofftransfer von Bor auf den Analyten gezeigt werden.

Der Abbau von THB läuft sowohl unter alkalischen als auch sauren Bedingungen stufenweise ab, wobei die Reaktionsgeschwindigkeiten der Teilschritte in einem unterschiedlichen Maß vom pH-Wert abhängig sind. Bei pH-Werten $>3,8$ ist der erste Teilschritt geschwindigkeitsbestimmend für die Hydrolyse von THB, die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit sinkendem pH-Wert zu (D'ULIVO 2004). D'ULIVO *et al.* (2004) konnten zeigen, dass die Stabilität der Intermediate in stark sauren Lösungen zunimmt und bei pH-Werten <2 die weiteren Hydrolyseschritte langsamer verlaufen als der erste. In Bezug auf die Hydridgenerierung von Metall(oid)en konnten D'ULIVO *et al.* zeigen, dass der Wasserstofftransfer auf den Analyten in Abhängigkeit vom Me-

tall(oid) durch unterschiedliche Abbauprodukte von THB erfolgt, wobei die Reaktivität der Abbauprodukte vom pH-Wert und den Liganden beeinflusst wird. Aufgrund dessen zeigt sich bei der Hydridgenerierung von Metall(oid)en eine äußerst komplexe Abhängigkeit vom pH-Wert, die sich zwischen den Elementen und den Elementspezies stark unterscheidet.

Bei der Hydridgenerierung von Organometall(oid)en zeigt sich zusätzlich zur Elementabhängigkeit eine starke Abhängigkeit von der Spezies (Tab. 2-8).

Tab. 2-8: pH-Abhängigkeit bei der Hydridgenerierung metall(oid)organischer Verbindungen

Spezies	pH-Optima	Literatur
$(\text{CH}_3)\text{AsO}(\text{OH})_2$	0-2 bei pH<0 Sensitivitätsabfall	HOWARD und SALOU 1998, FELIX 2003
$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$	0-4 Demethylierung im pH-Bereich zwischen 1-2	HOWARD und SALOU 1998 HITZKE 2000, FELIX 2003
$(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$	6-7 Demethylierung im pH-Bereich zwischen 1-4	HITZKE 2000, FELIX 2003
$(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$	4-7 Demethylierung im pH-Bereich zwischen 1-3	KOCH <i>et al.</i> 1998, CRAIG <i>et al.</i> 1999, FELIX 2003
$(\text{CH}_3)\text{HgCl}$	4,5 Zerfall im pH-Bereich von 1-3 zu Hg^0 und DMHg	WEBER 1997 FELIX 2003
Organozinn- verbindungen	in einem breiten pH-Bereich hohe Effizienzen	QUEVAUVILLER und MARTIN 1993, FELIX 2003

Eine gleiche Signalstärke für alle hydridbildenden Arsenspezies kann bei keiner Säurekonzentration erreicht werden (LE *et al.* 1994). Bei der Hydrierung von Organozinnspezies zeigt sich ein deutlicher sterischer Einfluss, während methylierte Spezies sehr leicht derivatisiert werden können, sind für butylierte Spezies stärkere Reduktionsbedingungen notwendig (ROSENBERG und ARIESE 2001). Daher ist eine Quantifizierung nur über Standards möglich, die die entsprechenden Elementspezies enthalten (DUNEMANN und BERGEROW 1995).

Neben der Problematik der pH-Wert-Abhängigkeit der Derivatisierung hat die Analyse von Organometall(oid)en mittels Hydridgenerierung verschiedene Nachteile:

Erstens bilden nicht alle Organometall(oid)e flüchtige Verbindungen. So können z.B. Arsenobetaine und -choline, die die Hauptspezies von Arsen in Fischen darstellen, nicht mit dieser Methode erfasst werden (DUNEMANN und BERGEROW 1995).

Ein weiteres Problem sind Demethylierungsreaktionen, die während der Hydrierung auftreten und zur Artefaktbildung führen. Insbesondere in Gegenwart von Sauerstoff und bei stark sauren pH-Werten kann es bei labilen Verbindungen wie Trimethylantimon und Trimethylarsen während des Reduktionsprozesses zu Molekülbildungen kommen (vergl. Tab. 2-8) (KOCH *et al.* 1998, CRAIG *et al.* 1999, HITZKE 2000, FELIX 2003). Im Gegensatz zu Demethylierungsreaktionen bezeichnen ANDREWES und CULLEN (2003) am Beispiel von Antimon hingegen die Neubildung methylierter Antimonverbindungen während der Hydridgenerierung als sehr unwahrscheinlich.

Drittens sind die entstehenden Hydride einiger Spezies wenig stabil und können bei einer anschließenden gaschromatographischen Separation zerfallen (DUNEMANN und BERGEROW 1995). Die Analyse von MMHg ist aufgrund der Instabilität der Organoquecksilberhydride problematisch (HIRNER *et al.* 2000b). DEDINA und TSALEV (1995) empfehlen die Silanisierung der Glasoberflächen zur Minimierung von Verlusten.

Schließlich ist die Hydridgenerierung anfällig für Interferenzen (SZPUNARLOBINSKA *et al.* 1995), insbesondere Schwermetalle und Nitrat können zu einer deutlichen Suppression der Hydridbildungen führen (MARTIN *et al.* 1994, FELIX 2003). Organische Verbindungen zeigten nur einen geringen Effekt auf die Signalstärke, allerdings können Huminsäuren eine Schaumbildung bei der Derivatisierung verursachen, wodurch die Reproduzierbarkeit erheblich verschlechtert werden kann (MARTIN *et al.* 1994). Bei der Untersuchung butylierter Zinnspezies wurde eine Hemmung insbesondere bei der Derivatisierung von Monomethylzinn in komplexen Matrices nachgewiesen (DEDINA und TSALEV 1995). Diese Interferenzen lassen sich allerdings durch eine Erhöhung der NaBH₄-Menge reduzieren, was darauf hindeutet, dass für Realproben ein Überschuss an Derivatisierungsreagenz vorhanden sein muss.

Die Schwierigkeiten bei der verlässlichen Quantifizierung mittels Hydridgenerierung zeigten sich insbesondere bei einem Ringversuch zur Bestimmung von Organozinnverbindungen in Sedimenten (QUEVAUVILLER *et al.* 1996).

2.5 Interelement-Interaggregat-Kalibration (IIK)

Die von FELDMANN (1997) eingeführte Interelement-Interaggregat-Kalibration (IIK) ist eine schnelle und speziesunabhängige Methode, bei der volatile metall(oid)organische Verbindungen über wässrig gelöste anorganische Standardsubstanzen unter Verwendung von internen Standards quantifiziert werden können.

Diese Methode erweist sich insbesondere bei gasförmigen Analyten als vorteilhaft, da eine externe Kalibrierung für die meisten untersuchten gasförmigen Spezies nicht möglich ist. Auch bei ionischen Spezies, für die eine Standardsubstanz zur Verfügung steht, ist eine externe Kalibration nur unter sehr hohem Zeitaufwand und einer erheblichen Standardabweichung möglich, da für jede Substanz eine verbindungs-spezifische Kalibrierfunktion erstellt werden muss. Dieses gestaltet sich bei metall(oid)organischen Substanzen, welche leicht flüchtig und oftmals instabil sind, als schwierig.

Die absolute Menge des Analyten m_a wird nach Subtraktion der Hintergrunds durch Integration des Intensitätssignals über die Zeit nach Formel (3) berechnet (modifiziert nach FELDMANN):

$$m_a = \int_{t_1}^{t_2} \frac{I_a}{I_{IS}} \cdot \frac{v_Z \cdot z \cdot c_{IS}}{RSF_a} \cdot dt \quad (3)$$

mit:	m_a	absolute Menge des Analyten [ng]
	t	Zeit [s]
	t_1, t_2	Peakbeginn bzw. -ende [s]
	I_a, I_{IS}	Intensität des Analytsignals bzw. des internen Standards
	v_Z	Zerstäuberflussrate [mL/s]
	z	Zerstäubereffizienz
	c_{IS}	Konzentration des internen Standards [$\mu\text{g/kg}$]
	RSF_a	Relativer Standardfaktor des Analyten

Der elementspezifische relative Empfindlichkeitsfaktor (RSF_a), der die relative Sensitivität der Elemente in der ICP-MS angibt, wird aus der Vermessung einer Multielement-Standardlösung nach folgender Gleichung berechnet (FELDMANN 1997):

$$RSF_a = \frac{I_a \cdot c_{IS}}{I_{IS} \cdot c_a} \quad (4)$$

mit:	RSF_a	Relativer Standardfaktor
	I_a, I_{IS}	Intensität des Analytsignals bzw. des internen Standards
	c_{IS}, c_a	Konzentration des Analyten bzw. des internen Standards [$\mu\text{g/kg}$]

Bei Formel (3) wird davon ausgegangen, dass die Konzentration des Flusses, der in das Plasma gelangt, der Konzentration der Ausgangslösung entspricht. Da aber neben dem zerstäubten Aerosol noch Wasserdampf in das Plasma gelangt, wurde von FELDMANN ein Korrekturfaktor eingeführt. Der Korrekturfaktor kann nach FELDMANN theoretisch errechnet werden, indem das Verhältnis des Wasserdampf-flusses bei vollständiger Sättigung des Argons zu dem Gesamtfluss in das Plasma berechnet wird (5), wobei aufgrund der Größe der Aerosole der Kelvineffekt außer Acht gelassen werden kann.

$$k = 1 - \frac{P_w(T) \cdot M_w \cdot v_G}{R \cdot T \cdot \rho_w} \cdot \frac{1}{v_Z \cdot z} \quad (5)$$

mit:	k	Korrekturfaktor für Formel (3)
	$P_w(T)$	Partialdruck von Wasser in Abhängigkeit der Temperatur [bar]
	M_w	Molare Masse von Wasser [g/mol]
	R	Gaskonstante [L*bar/K/mol]
	T	Temperatur [K]
	ρ_w	Dichte von Wasser [g/ml]
	v_G	Volumenfluss des Zerstäubergases [L/s]
	v_Z	Zerstäuberflussrate [mL/s]
	z	Zerstäubereffizienz

Zur experimentellen Bestimmung des Korrekturfaktors wurde von FELDMANN eine Multielementlösung zerstäubt und die Lösung im Ablauf der Sprühkammer analysiert. Da die Sprühkammer ein geschlossenes System darstellt, kann aus der Aufkonzentration im Ablauf auf die Abkonzentration des Flusses in das Plasma geschlossen werden. Bei der experimentellen Bestimmung des Korrekturfaktors zeigte sich allerdings eine elementare Fraktionierung im Ablauf, woraus FELDMANN eine elementabhängige Ungenauigkeit der IIC von $\pm 35\%$ folgerte.

Eine weitere potenzielle Fehlerquelle bei der Interaggregatkalibration liegt in der relativen Ionisierungsrate von gasförmigen Verbindungen im Vergleich zu in wässriger Lösung gelösten Metall(oid)en. FELDMANN konnte für Arsen zeigen, dass das spektrochemische Verhalten sich zwar stark zwischen feuchten und trockenen Plas-mabedingungen unterscheidet, aber wässrig gelöstes Arsenoxid ein ähnliches Ioni-sationsverhalten zeigt wie zu einem feuchten Aerosol hinzugemischtes Arsin.

2.6 Konzept der analytischen Methodenentwicklung

Durch Biomethylierung können in der Umwelt verschiedene Metall(oid)e transformiert werden. Für die vergleichende Untersuchung der Biomethylierung ist eine Methode notwendig, mit der die methylierten Spezies möglichst vieler Elemente simultan analysiert werden können. Da eine große Zahl an Umweltproben untersucht werden sollte, sollte die Methode möglichst schnell und unkompliziert durchzuführen sein sowie eine hohe Genauigkeit und Reproduzierbarkeit gewährleisten.

Die Entwicklung einer simultanen Multispezies-Analytik stellt eine analytische Herausforderung dar, da sich die physiko-chemischen Eigenschaften und Konzentrationsbereiche der Spezies stark unterscheiden können (ROSENBERG und ARIESE 2001). Aufgrund dessen werden viele Methoden bei "Kompromiss-optimalen Bedingungen" durchgeführt, die zwar die Analyse eines erweiterten Speziesspektrums ermöglichen, aber nicht für die einzelnen Spezies optimal sein müssen (ROSENBERG und ARIESE 2001).

Eine besondere Schwierigkeit bei der Speziation von Organometall(oid)en liegt darin, dass nur für einen Teil der Spezies Standardreferenzsubstanzen kommerziell verfügbar sind bzw. Synthesewege publiziert wurden. Darüber hinaus weisen einige Standardreferenzsubstanzen eine geringe Stabilität auf. Daher ist die Optimierung einer speziesunabhängigen Quantifizierung der Metall(oid)e, die nach der Chromatographie den Detektor erreichen, von besonderer Bedeutung. Um eine Übertragbarkeit der detektorseitigen Quantifizierung auf die Konzentration in der eingesetzten Probe zu erreichen, sind möglichst hohe und von der Spezies unabhängige Transferaten der analytischen Teilschritte erforderlich. Im Folgenden werden die Überlegungen bei der Auswahl und der Entwicklung der eingesetzten Methodik dargestellt.

2.6.1 Detektionsmethode

Zur Detektion kann die ICP-MS als derzeit optimale Wahl angesehen werden, da alle hydridbildenden Elemente simultan nachgewiesen werden können. Darüber hinaus verfügt die ICP-MS über eine hohe Nachweisstärke und einen großen linearen dynamischen Bereich von 6-8 Größenordnungen. Da in der Plasmafackel alle Molekülbindungen aufgespaltet werden, ist das Messprinzip der ICP-MS für eine von der Spezies unabhängige Quantifizierung gut geeignet. Aufgrund der Matrixabtrennung durch die vorangehende gaschromatographische Trennung können isobare Interferenzen minimiert werden.

Alternativ zur elementspezifischen Detektion können molekulare Detektoren eingesetzt werden, die aber den Nachteil der geringeren Selektivität und Nachweisstärke aufweisen. Dem gegenüber ermöglichen molekulare Detektoren die Speziesverifikation und die Identifikation unbekannter Spezies. Daher wurde an der Entwicklung eines kombinierten GC-EI-MS/ICP-MS-Systems mitgearbeitet, diese Kopplung wurde bereits zur Verifikation bekannter und Identifikation unbekannter Spezies nach Hydridgenerierung eingesetzt (KÖSTERS *et al.* 2003&2005, DÜSTER *et al.* 2005).

2.6.2 Trennverfahren

Für die Analytik ionischer Spezies sind flüssigchromatographische Trennverfahren grundsätzlich überlegen, da eine Derivatisierung nicht erforderlich ist, die bei der Speziationsanalyse einen der kritischsten Teilschritte darstellt (ROSENBERG und ARIESE 2001). Derivatisierungen sind stark speziesspezifisch und führen zu einem Informationsverlust in Bezug auf den Liganden und die Oxidationsstufe.

Die flüssigchromatographische Trennung ist jedoch stark von den Stoffeigenschaften abhängig, daher wurden bisher fast ausschließlich Mono- bzw. Oligoelementverfahren publiziert. Selbst die Analyse unterschiedlicher methylierter Arsenspezies kann in der Regel nur durch die Kombination unterschiedlicher Trennverfahren erreicht werden. Darüber hinaus sind flüssigchromatographische Trennverfahren durch die geringere Matrixabtrennung gegenüber gaschromatographischen Verfahren um mehrere Größenordnungen weniger nachweisstark.

Gaschromatographie ist die derzeit am häufigsten angewendeten Technik (ROSENBERG und ARIESE 2001), die eine Trennung über Siedepunkte ermöglicht, wodurch die simultane Separation der methylierten Spezies unterschiedlicher Elemente mit geringem Aufwand erzielt werden kann. Neben der Strukturanalyse ist eine Identifikation der Spezies durch Siedepunkt-Retentionszeitkorrelation möglich (FELDMANN 1995).

Zur Trennung volatiler metall(oid)organischer Verbindungen wurden am Institut für Umweltanalytik sowohl Kapillar- (FELDMANN 1995, KRUPP 1999, KÖSTERS 2002, KÖSTERS *et al.* 2003) als auch gepackte Säulen eingesetzt (GRÜTER *et al.* 2000, DIAZ-BONE 2001). Obwohl Kapillarsäulen in Bezug auf Trennleistung und -geschwindigkeit deutlich überlegen sind, wurde aus mehreren Gründen die Verwendung von gepackten Säulen favorisiert. Einerseits ist für das Trennproblem die Trennleistung der gepackten Säulen ausreichend und aufgrund der langen Probenvorbereitung die

Trenngeschwindigkeit nicht entscheidend. Darüber hinaus können gepackte Säulen mit wesentlich höheren Flussraten betrieben werden, was für das Austreiben der Hydride ein wesentlicher Vorteil ist. Weiterhin können gepackte Säulen weniger leicht durch Matrixbestandteile wie Wasser oder CO₂ blockiert werden. Schließlich werden gepackte Säulen insbesondere wegen des einfacheren Umgangs mit hoch volatilen Spezies bei Temperaturen unter -100°C bei der Hydridgenerierung mit anschließender Kryofokussierung bevorzugt (SZPUNAR und ŁOBINSKI 2003).

2.6.3 Derivatisierung

Die wichtigsten Derivatisierungsverfahren in der Organometall(oid)analytik sind die Alkylierung und die Hydridgenerierung. Als Alkylierungsmethoden werden vorwiegend Ethylierung und zunehmend die Propylierung eingesetzt. Aufgrund der höheren Siedepunkte werden die Analyten nach der Alkylierung zumeist extrahiert und flüssig in das gaschromatographische System injiziert. Im Vergleich zur Hydridgenerierung sind Alkylierungsverfahren weniger reaktiv, was insbesondere bei der Analytik labiler Verbindungen wie Organoblei- oder Organoquecksilberspezies von Vorteil ist, da die Gefahr von Degradationen und Artefaktbildungen geringer ist. Außerdem sind Alkylierungsmethoden im Allgemeinen weniger matrixabhängig. Verschiedene Mehrelementverfahren für die simultane Analyse von Hg-, Pb- und Sn-Spezies wurden bereits publiziert (MOENS *et al.* 1997, DE SMAELE *et al.* 1998, POPERECHNA und HEUMANN 2005). Aufgrund der geringeren Reaktivität können allerdings Spezies wie pentavalente Arsen- und Antimonspezies sowie vierwertige Tellurspezies, bei denen eine Reduktion notwendig ist, nicht über Alkylierungsverfahren derivatisiert werden.

Mit Hilfe der Hydridgenerierung können methylierte Ge-, As-, Sn-, Sb-, Te- und Hg-Spezies derivatisiert werden (KRUPP *et al.* 1995, TSENG *et al.* 2000, GRÜTER *et al.* 2001, ELLWOOD und MAHER 2002). Durch Austreiben der Analyten aus der Reaktionslösung mit anschließender Kryofokussierung („Purge&Trap“) können die Analyten aus unterschiedlichen Probenmatrices aufkonzentriert werden. Durch anschließende Analyse mittels GC-ICP-MS können problemlos Nachweisgrenzen im unteren Picogrammereich erreicht werden. Darüber hinaus ist die Hydridgenerierung relativ schnell und günstig durchzuführen.

2.6.4 Extraktion und Probenaufgabe

Bei der Analyse von Feststoffen kann vor die Derivatisierung ein Extraktionsschritt vorgeschaltet werden, um eine Abtrennung von der Matrix zu erreichen. Die Schwierigkeit bei der Multielement-Multispeziesanalytik von Organometall(oid)en liegt in den stark unterschiedlichen Stoffeigenschaften der Analyten. Während für Organozinnverbindungen hoch- (z.B. Tributylzinn) bzw. mittelpolare (Di- und Monobutylzinn) Lösemittel eingesetzt werden, werden Organoarsenverbindungen üblicherweise sauer oder basisch eluiert (GÓMEZ-ARIZA *et al.* 2003). Darüber hinaus darf das Extraktionsmittel weder mit der Derivatisierung noch mit der anschließenden Trenn- und Detektionsmethode interferieren.

Da metall(oid)organischen Verbindungen dazu tendieren, besonders stark an die Matrix zu binden, andererseits aber bei starken Extraktionsbedingungen degradieren können, ist der akzeptable Arbeitsbereich, bei dem eine maximale Extraktionseffizienz bei minimaler Degradation erreicht werden kann, oft sehr schmal (ROSENBERG und ARIESE 2001). Bei der Analyse von Butylzinnverbindungen ist es fast unmöglich, quantitative Wiederfindungsraten für alle Analyten in allen Matrices zu erreichen (ROSENBERG und ARIESE 2001).

Aufgrund dessen wird wie bei KRUPP *et al.* (1995) und GRÜTER *et al.* (2001) das Konzept der direkten Derivatisierung der in wässriger Lösung suspendierten Feststoffe favorisiert, bei der die Extraktion, Derivatisierung und Volatilisierung in einem Analyseschritt durchgeführt werden. Daher musste für die Probenaufgabe ein Reaktionskolben („Batch-Type“) gewählt werden, obwohl eine Probenaufgabe mit kontinuierlichem Fluss („Continuous-Flow“) in Bezug auf Automatisierbarkeit, Geschwindigkeit und Reproduzierbarkeit als überlegen zu betrachten ist (DEDINA und TSALEV 1995). Die Maximierung der Derivatisierungseffizienz sowie die Minimierung der Matrixabhängigkeit musste durch Optimierung der Reagenzienmengen und der Prozessführung erreicht werden.

2.6.5 Entwicklung einer pH-Gradient-Hydriderzeugung

Das Hauptproblem bei der simultanen Derivatisierung metall(oid)organischer Verbindungen mittels Hydriderzeugung liegt in der großen Bandbreite der pH-Optima der Derivatisierung der metall(oid)organischen Spezies. Als Lösungsansatz werden deswegen meist nur bestimmte Spezies mit einem eng beieinander liegenden pH-Optimum untersucht, wie z.B. $(\text{CH}_3)\text{AsO}(\text{OH})_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$, die typischerwei-

se bei pH-Werten zwischen 0 bis 1 derivatisiert werden (DEDINA und TSALEV 1995). Das pH-Optimum der Derivatisierung von $(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$ liegt im neutralen pH-Bereich; bei Derivatisierung unter sauren Bedingungen kommt es zu Demethylierung (KOCH *et al.* 1997, FELIX 2003). Für die Untersuchung von Spezies mit stark differierenden pH-Optima werden daher die Spezies in der Regel in verschiedenen Teilproben in mehreren Analysen bei unterschiedlichen pH-Werten separat analysiert (z.B. DEVESA *et al.* 2004). Neben dem erhöhten Analysenaufwand wird allerdings wiederum die Analyse niedermethylierter Spezies durch Demethylierung hoch methylierter Spezies gestört.

Aufgrund dessen wurde untersucht, ob verschiedene metall(oid)organische Spezies mit stark differierenden pH-Optima der Derivatisierung in einer Probe innerhalb einer Analyse bestimmt werden können, indem der pH-Wert bei kontinuierlicher Zugabe von NaBH_4 verändert wird. Bei $(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$ können unter sauren Bedingungen Demethylierungen auftreten, $(\text{CH}_3)\text{AsO}(\text{OH})_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$ hingegen zeigen im neutralen Bereich keine Reaktivität. Aufgrund dessen wird die Derivatisierung im neutralen Bereich begonnen, um $(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$ zu derivatisieren und dann der pH-Wert auf 1 abgesenkt, um eine effiziente Derivatisierung von $(\text{CH}_3)\text{AsO}(\text{OH})_2$ und $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$ zu erreichen. Da die pH-Optima für viele metall(oid)organische Verbindungen nicht bekannt sind, sollte der pH-Wert bei kontinuierlicher Zudosierung von NaBH_4 möglichst gleichmäßig abgesenkt werden, um so den gesamten pH-Bereich zwischen 7 und 1 abzudecken ("pH-Gradient-Hydridgenerierung").

NaBH_4 wird kontinuierlich addiert, da die graduelle Addition des Derivatisierungsreagenz die Derivatisierungseffizienz erhöhen kann, wie SCHUBERT *et al.* (2000) für Natriumtetraethylborat zeigen konnten. Während der Derivatisierung werden die entstehenden Hydride durch einen Heliumstrom aus der Reaktionslösung gespült und auf einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kryofalle gesammelt, um das Risiko einer Degradation zu minimieren. Da für die Untersuchung der Biomethylierung vorrangig der Methylierungsgrad untersucht und nicht zwischen unterschiedlichen Oxidationszuständen differenziert werden soll, werden zur Reduktion der Analysezeit die bei unterschiedlichen pH-Werten erzeugten Hydride zusammen analysiert.

3 Material und Methoden

3.1 *Eingesetzte Standardsubstanzen metall(oid)organischer Spezies*

In Tab. 3-1 sind die Summenformeln der eingesetzten Standardsubstanzen sowie der nach Derivatisierung mit NaBH_4 korrespondierenden Hydride sowie die in dieser Arbeit verwendeten Kurzbezeichnungen der untersuchten metall(oid)organischen Spezies zusammengefasst.

Tab. 3-1: Standardsubstanzen, korrespondierende Hydride sowie die in dieser Arbeit verwendete Kurzbezeichnungen der untersuchten metall(oid)organischen Spezies

Standard	Hydrid	Kurzbezeichnung	Hersteller	Reinheit
$(\text{CH}_3)\text{AsO}(\text{ONa})_2$	$(\text{CH}_3)\text{AsH}_2$	MMAs	TRI Chemical, Japan	100%
$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$	$(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$	DMAs	TRI Chemical, Japan	98%
$(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$	$(\text{CH}_3)_3\text{As}$	TMA _s	Institut für Umweltanalytik, Uni Essen	soweit feststellbar ¹
$(\text{CH}_3)\text{SnCl}_3$	$(\text{CH}_3)\text{SnH}_3$	MMSn	Alfa Aesar, Karlsruhe	97%
$(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{SnH}_2$	DMSn	ABCR, Karlsruhe	97%
$(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$	$(\text{CH}_3)_3\text{SnH}$	TMSn	Sigma-Aldrich, Taufkirchen	99%
$(\text{C}_4\text{H}_9)\text{SnCl}_3$	$(\text{C}_4\text{H}_9)\text{SnH}_3$	MBSn	Sigma-Aldrich, Taufkirchen	95%
$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnH}_2$	DBSn	TRI Chemical, Japan	98%
$(\text{CH}_3)_3\text{SbBr}_2$	$(\text{CH}_3)_3\text{Sb}$	TMSb	Institut für Umweltanalytik, Uni Essen	soweit feststellbar ¹

¹Die Reinheit der $(\text{CH}_3)_3\text{SbBr}_2$ - und $(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$ -Standards wurde über ^1H NMR (Nuclear Magnetic Resonance) bei 500 MHz und ^{13}C NMR bei 125,7 MHz (Bruker DRX (AVANCE) 500, 11,75 Tesla) kontrolliert.

3.2 *Chemikalien und Gase*

Alle Chemikalien (ohne Angabe der Herkunft) wurden von Flucka (Buchs, St. Gallen, Schweiz), Gerbu (Gaiberg), Merck (Darmstadt) oder Sigma-Aldrich Chemie GmbH (Taufkirchen) bezogen. Alle Chemikalien weisen, soweit nicht anders angegeben, p.a. Qualität auf. Für alle Lösungen wurde Reinstwasser von 18,2 MΩ-Qualität verwendet, dass mit einer Seralpur Filteranlage (Seral pro 90 CN, Elga-

Seral, Ransbach-Baumbach) täglich frisch hergestellt wurde. Die verwendeten ICP-MS Standardlösungen hatten eine von den Herstellerfirmen (Kraft Duisburg, Merck, Darmstadt) zertifizierte Genauigkeit von $\pm 1\%$.

In Tab. 3-2 sind die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien und Gase zusammengefasst.

Tab. 3-2: Verwendete Chemikalien und Gase

Ar (Reinheit 4.6) für das ICP-MS	Air liquide, Düsseldorf
He (Reinheit 5.0) für die Gaschromatographie	Air liquide, Düsseldorf
Natriumborhydrid 99%	Acros Organics, Geel, Belgien
NaOH 99%	Carl Roth GmbH, Karlsruhe
HCl 37% trace analysis grade	Fisher Scientific
tri-Natriumcitrat p.a.	Merck, Darmstadt
HNO ₃ 65%, subboiled	J.T. Baker, Phillipsburg, USA
Entschäumer Sigma Antifoam 289	Sigma-Aldrich, Taufkirchen
Natrium(meta)arsenit >99%	Fluka, Buchs, Schweiz
Natriumarsenat Heptahydrat >98,5%	Fluka, Buchs, Schweiz
Germanium(IV)oxid >99%	Merck, Darmstadt
Tellur(VI)säure >99%	Merck, Darmstadt
Kaliumantimon(III)oxidentartrat-Hemihydrat, reinst	Fluka, Buchs, Schweiz
Zinn(II)oxalat >98% zur Synthese	Merck, Darmstadt

3.3 Geräte

ICP-MS 7500 a (Agilent Technologies, Yokohama, Japan)

ICP-MS VG Plasmaquad PQ2 (VG Elemental, Großbritannien)

MQSB-Quarz-Subboling (Maassen GmbH, Eningen)

Mikrowellendruckaufschlussgerät Mars 5 (Fa. CEM, Kamp-Lintfort)

Digitales Einstichthermometer DET1R (Conrad-Elektronik, Essen)

pH-/Redoxwert Messgerät (WTW pH 197, WTW, Weilheim)

Gasuhr (Ritter Apparatebau, Bochum) Messbereich von 2-120 L/h, Messfehler bei 60 L/h $\pm 0,2\%$

Kryomühle, Freezer Mill 6850 (Spex CertiPrep, Metuchen, USA)

4-Kanal Digitalthermometer Voltcraft 304 (Conrad-Elektronik, Essen)

Waagen

- MC1 Laboratory LC 6200S (Satorius, Göttingen) , Genauigkeit ± 10 mg, Messbereich bis 4000g
- Adventurer (Ohaus, Pine Brook, USA), Genauigkeit 1 mg (bis 100 g) bzw. 10 mg (bis 400 g)
- CP324S (Satorius, Göttingen), Genauigkeit $\pm 0,1$ mg, Messbereich bis 200g
- Analytik AC2105, (Satorius, Göttingen), Genauigkeit $\pm 0,1$ mg, Messbereich bis 320g

Dosierpumpen

- Schlauchpumpe Ismatec IPS12 (Ismatec, Wertheim-Mondfeld)
- Automatisierte Spritzenpumpe 716 DMS Titrino (Metrohm, Filderstadt)
- Keramikkolbenkopfpumpe REGLO-CPF Digital (Ismatec, Wertheim-Mondfeld)

3.4 pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS-Methode

3.4.1 pH-Gradient-Hydridgenerierung

Zur Hydridgenerierung wird die Probe in einen 100 mL Vierhalsrundkolben eingewogen und 10 mL eines 0,04 molaren Citratpuffers, der mittels Trinatriumcitrat und Zitronensäure auf pH 7 eingestellt wurde, zugegeben. Bei schäumenden Proben wurde zusätzlich 500 μ L eines 1:100 verdünnten Entschäumers auf Silikonölbasis (Antifoam 289, Sigma, Deisenhofen) hinzugefügt. Um eine möglichst schnelle Durchmischung der zudosierten Reagenzien zu erreichen, wird der Reaktionskolben mit Hilfe eines Magnetrührers kontinuierlich gerührt. Vor Beginn der Derivatisierung wird der Reaktionskolben 8 min mit Helium gespült (300 mL/min), um den Sauerstoff aus der Lösung auszutreiben. Anschließend werden je 10 mL 1 M NaBH_4 - sowie 2 M HCl-Lösung in einem Zeitraum vom 8 min zudosiert. Die Zudosierung der Salzsäure erfolgt über eine Schlauchpumpe; NaBH_4 wurde über eine automatisierte Spritzenpumpe zugegeben, bei der das NaBH_4 nur mit Glas und Teflon in Kontakt kommt (siehe Abb. 3-1).

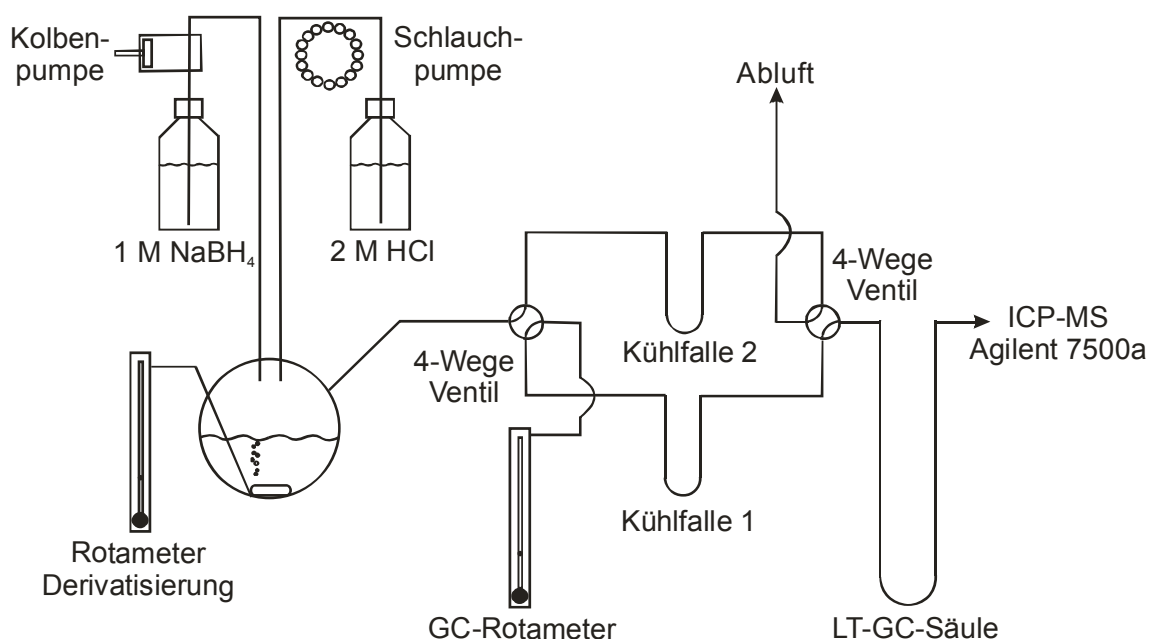


Abb. 3-1: Schematischer Aufbau der Hydrierapparatur

Im weiteren Verlauf wurde die Spritzenpumpe aufgrund der höheren Genauigkeit der Dosierung durch eine Taumelkolbenpumpe mit Keramikkopf ersetzt, allerdings zeigte sich kein signifikanter Unterschied zwischen den Apparaturen (HITZKE 2005). Durch den entstehenden Wasserstoff und den Heliumstrom werden die volatilen Analyten aus der Lösung ausgetrieben und auf eine Kryofalle, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde, kryofokussiert. Die Kryofalle besteht aus einem U-förmigen Glasrohr (Länge: 22 cm, Innendurchmesser: 6 mm), das zu drei Vierteln mit methylsilikonbeschichteter Kieselerde (10% SP-2100 auf 80/100 mesh, Sigma-Aldrich, Bereich Supelco, Taufkirchen) gefüllt und mit einem Widerstandsheizdraht (WSD 8, Monacor, Bremen) umwickelt wurde. Um einen Verlust des Chromatographiematerials zu vermeiden, wurden die Enden der Kryofalle mit Stopfen mit silanisierter Glaswolle gesichert. Nach der achtminütigen Reagenzienzugabe werden die Analyten zusätzlich zwei Minuten mit Hilfe des Heliumstroms ausgetrieben.

Nach Abschluss dieses Schritts wird die Heliumzufuhr beendet und nach ca. 30 s der verbliebene Druck des Reaktionskolbens entlastet. Mit Hilfe zweier Vier-Wege-Ventile wird die Kryofalle in den Flussweg der gaschromatographischen Säule geschaltet, in dem ein Heliumfluss von 120 mL/min eingestellt ist. Dadurch wird gleichzeitig eine zweite Kryofalle in den Flussweg des Reaktionskolbens gebracht. Somit ist es möglich, die nachfolgende Derivatisierung parallel zur gaschromatographischen Trennung durchzuführen.

Für die Gaswege der Apparatur wurden 1/16'' FEP-Schläuche verwendet, für die Verbindungen werden Verschraubungen aus Nylon (Swagelok®, BEST Ventil + Fit-

ting GmbH, Kaarst-Holzbüttgen) eingesetzt. Die Abdichtung des Reaktionskolbens erfolgte in einem ersten Schritt mit Glasschliff und Teflonhülsen, später wurde ein bis 6 bar druckfestes Schraubsystem der Firma Bohlender (Grünsfeld) eingesetzt (HITZKE 2005). Die Flusswege der 4-Wege-Ventile (Alltech, Deerfield, USA) sind mit Teflon ausgekleidet.

3.4.2 Gaschromatographische Trennung

Die GC-Säule ist mit Ausnahme der Länge von 80 cm wie die Kryofalle aufgebaut und wird vor Beginn des GC-Laufes mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Zum Start der Tieftemperaturgaschromatographie wird die Kühlung entfernt und Kryofalle und Säule erwärmen sich über einen Zeitraum von fünf Minuten aufgrund der Umgebungstemperatur. Danach werden für jeweils fünf Minuten Kryofalle und Säule über die Widerstandsheizdrähte mit einer Stromstärke von 3, 6 bzw. 7 A geheizt. Die nach Siedepunkten aufgetrennten metall(oid)organischen Verbindungen werden über eine auf 120°C geheizte Transferleitung (1/16'' FEP-Schlauch, Länge 80 cm) in das ICP-MS überführt.

3.4.3 Detektion mittels ICP-MS und Quantifizierung über IIK

Der GC-Efflux wird mit Hilfe eines T-Stückes zwischen Zerstäuberchamber und Plasmafackel mit dem Aerosol des Zerstäubers gemischt und in das Plasma eingeführt (siehe Abb. 3-2).

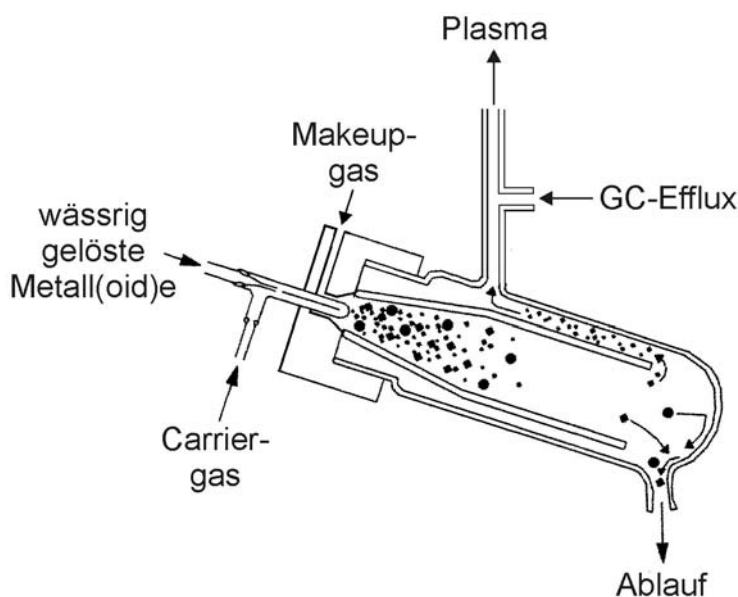


Abb. 3-2 Schematische Darstellung des verwendeten Microflow-Nebulisers und der Sprühkammer sowie der Kopplung mit der GC-Transferleitung

Die Detektion der metall(oid)organischen Verbindungen erfolgte mittels ICP-MS. Die Standardparameter sind in Tab. 3-3 aufgeführt.

Tab. 3-3: Betriebsparameter des ICP-MS Agilent 7500 a (Agilent, Yokohama, Japan). Erläuterungen siehe Text.

Leistung des Radiofrequenzgenerators	1580 W
Argon-Gasflüsse	
Plasmagasfluss	15 L/min
Hilfsgasfluss	1,1 L/min
Carriergasfluss	0,7-0,8 L/min
Makeupgasfluss	0,35-0,4 L/min
Zerstäuber	Microflow-Nebuliser, nach Meinhard
Sprühkammer	nach Scott
Sprühkammertemperatur	2°C (Peltierkühlung)

Als Zerstäuber wurde ein Microflow-Nebuliser aus PFA eingesetzt, bei dem die Standardlösung am Ausgang einer Kapillare durch einen Argonstrom, den sog. Carriergasstrom, zerstäubt wird. Zur Optimierung des ICP-MS-Signals wird zusätzlich ein sog. Makeupgasstrom verwendet (Abb. 3-2). Die Gasflüsse werden elektronisch mit Hilfe von Massenflussreglern eingestellt.

Da angenommen wird, dass Aerosole mit einem Durchmesser über 8-10 µm im Plasma zu einer unvollständigen Ionisierung führen können (MONTASER *et al.* 1998), wird das entstehende Aerosol durch eine Sprühkammer geleitet, in der die größeren Aerosole zurückgehalten werden. Das in das ICP-MS geleitete Aerosol hat eine enge Größenverteilung mit einem Maximum bei ca. 5 µm (TAYLOR 2001).

Die Einstellung der Zerstäubergasflüsse wurde so vorgenommen, dass eine Oxidbildungsrate für Ce, gemessen über das Verhältnis der Massen 156 zu 140, kleiner 1% erreicht wurde. Der Abstand zwischen Fackel und der ersten Lochblende (sog. Sample Depth) wurde mit 7 mm höher als die für eine maximale Signalintensität optimale Distanz gewählt, um eine ausreichende Wegstrecke zur vollständigen Ionisierung sowohl der gasförmigen Spezies als auch der im Aerosol gelösten Metall(oid)e zu erreichen. Die X- und Y-Position der Torch sowie die übrigen Linsenparameter wurden auf eine maximale Signalintensität für eine Li-, Y- und Ti-Lösung (10 µg/kg) optimiert.

Zur Detektion der Ionen nach Trennung im Quadropol wurden zwei unterschiedliche Detektormodi eingesetzt, der Pulsmodus bei niedrigeren und der Analogmodus höheren Ionenströmen. Der Wechsel zwischen den beiden Modi erfolgt automatisch

und ermöglicht einen linearen dynamischen Bereich von ca. 8 Größenordnungen. Die Abstimmung der beiden Modi (P/A-Faktor) erfolgte täglich. Anfangs wurde hierfür eine Multielementlösung eingesetzt, die die untersuchten Analyten in einer Konzentration von 40-200 µg/L enthielt. Da der P/A-Faktor nur vom Massenbereich, nicht vom Element abhängt, wurde später zur Kontaminationsminimierung eine Lösung mit Li, Sc, Co, Ga, Y, Ce, Tl in einer Konzentration von 40 µg/L verwendet.

Zur Bestimmung der für die IIC notwendigen Zerstäuberflussdaten wurde die Peristaltikpumpe gestoppt und beide Gefäße gewogen (soweit im experimentellen Teil nicht anders angegeben mit der Waage Adventurer, Fa. Ohaus, Pine Brook, USA). Die Bestimmung der Zerstäuberflussdaten erfolgte anfangs einmal, später in der Regel dreimal pro Messtag.

Zur Bestimmung der relativen Sensitivität der Elemente in der ICP-MS wird eine Multielementlösung (in 0,65% HNO₃), die die untersuchten Elemente sowie die verwendeten internen Standards in einer bekannten Konzentration enthält, zu Beginn und am Ende des Messtages analysiert. Zur Korrektur des Blindwerts wird vor der Messung der Multielementlösung eine Blindwertlösung (0,65% HNO₃ in Reinstwasser) analysiert.

Zur Detektion der Metall(oid)e wurden je nach Element ein oder mehrere Massen aufgezeichnet (Tab. 3-4).

Tab. 3-4: Für die Detektion mittels ICP-MS verwendete Massen. Die für die Quantifizierung eingesetzten Massen sind **fett** hervorgehoben.

Element	Masse
Ge	72 , 73
As	75
Se	77 , 82
Sn	117, 118 , 120
Sb	121 , 123
Te	125, 126
Hg	200, 202
Bi	209

Die Akquisitionszeiten betrugen, sofern nicht anders angegeben, 0,1 s für die für die Quantifizierung verwendeten Massen sowie für die internen Standards. Die zusätzlich gemessenen Massen wurden mit einer Akquisitionszeit von 0,01 s analysiert. Sofern nicht anders angegeben wurde Rh als interner Standard verwendet. Zur Kom-

pensation der Verdunstung in der Sprühkammer wurde der in dieser Arbeit ermittelte Korrekturfaktor von 0,85 verwendet (vgl. 6.3.3). Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte mit Hilfe von Microcal Origin[®], die anschließende Datenverarbeitung mit Hilfe von Microsoft Excel[®].

3.5 Bestimmung der Metall(oid)- Gesamtgehalte

Die Bestimmung des mit umgekehrtem Königswasser extrahierbaren Anteils an Spurenelementen erfolgte mittels Mikrowellendruckaufschluss in geschlossenen Gefäßen. Das Mikrowellendruckaufschlussgerät (Mars 5, Fa. CEM, Kamp-Lintfort) verfügt über eine Temperatur- und Drucksteuerung. Der Aufschluss von ca. 0,5 g Probenmaterial erfolgte mittels umgekehrtem Königswasser (2 mL HCl (35%): 6 mL 65% HNO₃), da aufgrund des hohen organischen Anteils im Kompost ein erhöhter Anteil Salpetersäure zur Aufoxidation notwendig war und um isobare Interferenzen zwischen As und ArCl bei der Detektion mittels ICP-MS zu minimieren. Das Aufschlussprogramm wurde wie folgt durchgeführt:

1. Zehnminütiger Voraufschluss bei geöffnetem Gefäß
2. Linearer Temperaturanstieg auf 80°C innerhalb von 10 min
3. 5 min halten
2. Linearer Temperaturanstieg auf 130°C innerhalb von 10 min
5. 5 min halten
2. Linearer Temperaturanstieg auf 180°C innerhalb von 10 min
7. 20 min halten

Die Einwaage lag zwischen 0,6 und 1 g, innerhalb einer Probenserie von zwölf simultanen Mikrowellendruckaufschlüssen wurden die Einwaagen einheitlich bemessen. Die Aufschlusslösungen wurden abfiltriert und in mit HCl gereinigte Messkolben überführt und auf 100 mL mit Reinstwasser aufgefüllt und anschließend mittels ICP-MS (ICP-MS 7500a, Agilent Technologies, Yokohama, Japan) analysiert. Die Konzentrationen wurden durch eine externe Kalibration ermittelt. Pro Messung wurden sechs Wiederholungen mit einer Integrationszeit von 0,3 Sekunden pro Masse durchgeführt. Der Konzentrationsbereich der externen Kalibration lag in der Regel zwischen 0,01 und 50 µg/L, bei hoch belasteten Proben bis 200 µg/L. Pro Größenordnung wurden zwei oder drei Kalibrationspunkte gewählt. Um eine bessere Genauigkeit über den weiten Kalibrationsbereich zu erreichen, wurde eine doppellogarithmi-

sche Kalibrationsgerade eingesetzt, wobei der lineare Bereich für jedes Element einzeln bestimmt wurde.

3.6 *Bestimmung von pH-Wert, Wassergehalt und Glühverlust*

Der pH-Wert wurde nach den Vorgaben der DIN ISO 10390 mit Hilfe eines pH-/Redoxwert Messgeräts (WTW pH 197, WTW, Weilheim) in einer CaCl_2 -Lösung ermittelt.

Die Bestimmung des Wassergehaltes und des Trockenrückstandes wurde als Doppelbestimmung, die Bestimmung des Glühverlusts als Einfachbestimmung durchgeführt und erfolgte nach DIN ISO 11465 bzw. DIN EN 12879.

4 Experimenteller Teil

4.1 Entwicklung einer pH-Gradient Hydridgenerierung

4.1.1 Einstellung eines pH-Gradienten während der Hydridgenerierung

40 mL eines 0,04 M Citratpuffers wurden mit Hilfe eines Magnetrührers in einem offenen Dreihalskolben kontinuierlich durchmischt. Zu dem Puffer wurden über einen Zeitraum von acht Minuten mit Hilfe einer Schlauchpumpe eine 2 M HCl-Lösung sowie über eine automatisierte Spritzenpumpe eine 1 M NaBH₄-Lösung mit einer Dosiergeschwindigkeit von 1,25 mL/min zugegeben. Die Dosiergeschwindigkeit der Schlauch- und der automatisierten Spritzenpumpe wurden zuvor über Differenzwägung kontrolliert.

Der pH-Wert wurde mit Hilfe eines pH-Meters (WTW pH 197, WTW, Weilheim) gemessen, der Messwert wurde alle zehn Sekunden notiert. Die Kalibration des pH-Meters erfolgte mit Hilfe zweier Referenzpufferlösungen bei pH 4 und pH 7 (Merck, Darmstadt), die Genauigkeit bei pH 1 wurde mit Hilfe einer weiteren Referenzpufferlösung (Merck, Darmstadt) kontrolliert.

4.1.2 Derivatisierung von Standards mittels pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS

Die Hydridbildungseffizienz bei der Derivatisierung unter Verwendung eines pH-Gradienten wurde mittels Standardsubstanzen der methylierten As, Sn und Sb Spezies untersucht, wobei die verschiedenen Methylierungsstufen sowohl einzeln als auch gleichzeitig zusammen mit MBSn und DBSn analysiert wurden (Tab. 4-1).

Tab. 4-1: Eingesetzte Mengen metall(oid)organischer Verbindungen in Nanogramm

	Mono-methyle	Di-methyle	Tri-methyle	Multi-standard
(CH ₃)AsO(ONa) ₂	508	-	-	508
(CH ₃) ₂ AsO(OH)	-	510	-	510
(CH ₃) ₃ AsO	-	-	477	477
(CH ₃)SnCl ₃	171	-	-	171
(CH ₃) ₂ SnCl ₂	-	227	-	227
(CH ₃) ₃ SnCl	-	-	194	194
(C ₄ H ₉)SnCl ₃	-	-	-	170
(C ₄ H ₉) ₂ SnCl ₂	-	-	-	176
(CH ₃) ₃ SbBr ₂	-	-	332	332

Jeder Ansatz wurde dreifach bestimmt. Zur Quantifizierung mittels IIK wurde für As als interner Standard ^{71}Ga und für Sn und Sb als interner Standard ^{113}In eingesetzt.

4.1.3 Bestimmung der Blindwerte und Nachweisgrenzen

Zur Berechnung der absoluten Nachweisgrenzen der ICP-MS nach gaschromatographischer Trennung wurden eine Kryofalle für 30 min bei 7 A ausgeheizt und anschließend für 8 min bei einem Volumenstrom von 100 mL He/min in flüssigen Stickstoff getaucht. Danach wurde ein GC-Lauf unter Standardbedingungen gestartet. Da bei diesem GC-Lauf keine Peaks auftraten, wurde zur Berechnung der Nachweisgrenze der einzelnen Spezies in dem Retentionszeitenbereich, in dem die Spezies auftreten würde, das Dreifache der Standardabweichung des Basislinienrauschens berechnet und mittels IIK quantifiziert.

Zur Bestimmung der Blindwerte der pH-Gradient-Methode wurde die Derivatisierung dreimal nur mit 40 mL pH 7 Citratpuffer durchgeführt. Die Reaktionskolben wurden vor der Messung in einem Ultraschallbad mit 5% HNO_3 über 5 Minuten gereinigt. Die Spezies wurden mittels IIK quantifiziert und die Nachweisgrenze aus dem Dreifachen der Standardabweichung der Einzelmessungen berechnet. Zur Quantifizierung mittels IIK wurde für As als interner Standard ^{71}Ga und für Sn und Sb als interner Standard ^{113}In eingesetzt.

4.1.4 Überprüfung der Verluste im gaschromatographischen System

Zur Überprüfung der Verluste bei Kryosammlung und gaschromatographischer Trennung wurden Rezirkulationsexperimente durchgeführt. Dafür wurde ein Organometall(oid)-Mischstandard (siehe Tab. 5-1) unter Standardbedingungen derivatisiert und anschließend ein normaler GC-Lauf gestartet. Der Ausgang der Transferlinie wurde allerdings nicht an das ICP-MS, sondern an die zweite Kryofalle angeschlossen, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde. Nach der ersten GC-Trennung wurde ein GC-Lauf mit der zweiten Kryofalle gestartet und über ICP-MS analysiert. Das Rezirkulationsexperiment wurde vierfach durchgeführt, die direkte Bestimmung nach einfacher Kryosammlung wurde ebenfalls vierfach durchgeführt, wobei die Versuche abwechselnd durchgeführt wurden. Zur Quantifizierung mittels IIK wurde für As als interner Standard ^{69}Ga und für Sn und Sb als interner Standard ^{103}Rh eingesetzt.

4.2 Validierung der pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS an Kompost mittels Standardaddition

Für die Versuche zur Standardaddition von Kompost wurde eine Probe aus einer Versuchsreihe von MENZEL (2005) ausgewählt. Bei der Probe handelte es sich um Luzernheu, zu dem Arsen(III)oxid mit einer Endkonzentration von 50 mg As/kg Trockengewicht gegeben und über einen Zeitraum von 15 Tagen in Dewargefäßen kompostiert wurde. Die Probe wurde gewählt, um die von MENZEL (2005) nachgewiesenen hohen Konzentrationen methylierter Arsenverbindungen zu überprüfen.

Zusätzlich wurde an dieser Probe die Extrahierbarkeit der metall(oid)organischen Verbindungen untersucht. Dafür wurden 2,51 g kryogemahlener Kompost (bezogen auf das Feuchtgewicht) mit 250 mL Reinstwasser 1 h über Kopf mit 3 rpm geschüttelt. Anschließend wurde der Extrakt über 0,45 µm-Filter mittels Druckluft-Filtration filtriert.

Bei dieser Versuchsreihe wurde ein Multistandard eingesetzt, der in unterschiedlichen Mengen analysiert wurde (Tab. 4-2).

Tab. 4-2: Eingesetzte Mengen metall(oid)organischer Verbindungen in Nanogramm

	50 µL Multi- standard	200 µL Multi- standard	500 µL Multi- standard
$(\text{CH}_3)\text{AsO}(\text{ONa})_2$	293	1170	2925
$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$	501	2004	5011
$(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$	445	1781	4451
$(\text{CH}_3)\text{SnCl}_3$	38	152	379
$(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$	48	190	475
$(\text{C}_4\text{H}_9)\text{SnCl}_3$	41	164	411
$(\text{CH}_3)_3\text{SbBr}_2$	29	116	290

Zur Standardaddition wurden beim Extrakt 50 µL und beim Kompost 200 µL Multi-standard eingesetzt. Von dem Kompostmaterial wurden jeweils 100 mg, vom Extrakt 500 µL Probe eingesetzt. Die Standards wurden zu den in Citratpuffer verdünnten Proben zugegeben, für zehn Minuten equilibriert und dann direkt analysiert. Die Analysen wurden als Vierfachbestimmungen durchgeführt. Zur Quantifizierung mittels IIC wurde für As als interner Standard ^{69}Ga und für Sn und Sb als interner Standard ^{103}Rh eingesetzt.

4.3 Analyse der systematischen Fehlerquellen und Optimierung der IIC

Zur Untersuchung der systematischen Fehlerquellen der IIC wurde in mehreren Versuchsreihen die Aufkonzentration einer bei unterschiedlichen Peristaltikpumpengeschwindigkeiten und Zerstäubergasflüssen zerstäubten Multielementlösung im Ablauf der Sprühkammer untersucht. Im Folgenden werden zuerst die in allen Versuchsreihen gleichbleibenden Parameter beschrieben.

Bei allen Versuchsreihen wurde die Temperatur der Sprühkammer auf 2°C eingestellt, das Plasma und die Plasmagasflüsse deaktiviert und das entstehende Aerosol in die Abluft geleitet. Die Sprühkammertemperatur und die Gasflüsse werden durch das ICP-MS elektronisch gemessen und geregelt. Die Multielementlösung wurde über Peristaltikpumpenschläuche aus Tygon zum Zerstäuber gepumpt. In Tab. 4-3 sind die eingesetzten Pumpschläuche und Gefäße angegeben. Die sonstigen Schläuche bestanden aus FEP. Die Sprühkammer wurde vor Verwendung zweifach für je 10 min in einem Ultraschallbad mit 5% HNO₃ und anschließend zweifach in einem Ultraschallbad mit Reinstwasser gereinigt. Die FEP- und Pumpschläuche wurden vor den Versuchsreihen durch neue ersetzt.

Für jede Kombination aus Peristaltikpumpengeschwindigkeit und Zerstäubergasfluss wurde die Sprühkammer für eine definierte Zeit equilibriert und anschließend der Ablauf der Sprühkammer in Schraubkappengefäßen mit einem Volumen von 15 mL aus Polypropylen (Cellstar®, Greiner Bio-One, Frickenhausen) gesammelt. Zum Wechsel wurden sowohl Peristaltikpumpe als auch Gasflüsse simultan gestoppt und die Uhrzeit notiert. Zu- und Ablaufgefäß wurden vor und nach dem Zerstäubungsexperiment gewogen.

Tab. 4-3: Übersicht über die eingesetzten Pumpschläuche

Versuchsreihe	A	B	C
ID Pumpschläuche Zuleitung [mm]	1,02	0,76	0,76
Material Pumpschläuche Zuleitung	Tygon	Tygon	Tygon
ID Pumpschläuche Ableitung [mm]	1,52	1,52	1,02
Material Pumpschläuche Ableitung	Neopren	Neopren	Tygon

Die Analyse der Lösungen erfolgte mittels ICP-MS. Um bei den geringen Probenmengen möglichst viele Datenpunkte zu erzielen, wurden die Lösungen im direkten Wechsel zeitaufgelöst mit mindestens 30 (Versuchsreihe A) bzw. 100 Datenpunkten (Versuchsreihen B und C) pro Einzelmessung analysiert.

Bei den Versuchsreihen B und C wurde zur Korrektur von Pipetierfehlern das Ansetzen aller Lösungen sowie die Zugabe des internen Standards mit Hilfe einer Feinanalysewaage (CP324S bzw. Analytik AC2105, Satorius, Göttingen, Genauigkeit $\pm 0,1$ mg) kontrolliert.

4.3.1 Untersuchung der Abhängigkeit der Aufkonzentration von Zerstäuberparametern

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Aufkonzentration von den Zerstäuberparametern wurde eine Multielementlösung (Ga, Ge, As, Y, Rh, In, Sn, Sb, Te, Cs, Hg, Tl, Bi in 0,65% HNO_3 , 100 $\mu\text{g/L}$ pro Element) bei unterschiedlichen Peristaltikpumpengeschwindigkeiten (0,03, 0,05 und 0,08 rps) und Zerstäubergasflüssen (Summe aus Carrier- und Makeupgas: 0,9, 1,1, 1,3, 1,5, 1,7 und 1,9 L/min; Differenz Carrier- und Makeupgas: 0,2 L/min) jeweils 35 Minuten zerstäubt, wovon die ersten fünf Minuten verworfen wurden. Die Zu- und Ablaufgefäße wurden mit Hilfe einer Analysewaage (Adventurer, Ohaus, Pine Brook, USA) gewogen.

Die Zerstäubungsexperimente wurden in aufsteigender Reihenfolge durchgeführt, wobei bei jeweils einer Peristaltikpumpengeschwindigkeit die Argonflussrate variiert wurde. Die Analyse der Lösungen mittels ICP-MS wurde hingegen für jede Peristaltikpumpengeschwindigkeit randomisiert durchgeführt. Bei jeder achten Messung wurde die Ausgangslösung analysiert und die Konzentration der Lösungen der Zerstäubungsexperimente auf den Mittelwert der Messungen der Ausgangslösung bezogen.

4.3.2 Bestimmung des Korrekturfaktors der IIC bei Standardeinstellungen

Zur genaueren Bestimmung des Korrekturfaktors der IIC bei den in dieser Arbeit verwendeten Standardeinstellungen des Zerstäubers (Peristaltikpumpengeschwindigkeiten 0,08, Carriergas 0,8 L/min, Makeupgas 0,4 L/min) wurden gegenüber der vorangegangenen Versuchsreihe mehrere Veränderungen vorgenommen. Die Länge der Zu- und Abflussschläuche wurde auf ein Minimum reduziert. Eine Multielementlösung (Ga, Ge, As: je 1000 $\mu\text{g/L}$; Y, Rh, Sn, Sb, Te, Cs, Ce, Hg, Tl, Bi: je 100 $\mu\text{g/L}$ in 0,65% HNO_3) wurde fünf Mal jeweils 30 min unter identischen Bedingungen zerstäubt, vor dem ersten Lauf wurde das System 30 min equilibriert. Zur Vermeidung von Wägefehlern wurden die Zu- und Ablaufgefäße sowohl einzeln als auch zusammen mit Hilfe einer Analysewaage (Adventurer, Ohaus, Pine Brook, USA) gewogen. Um die Bestimmung der Konzentration der Ausgangs- und Drainagelösungen präzi-

ser durchführen zu können, wurden drei interne Standards (Co, Mo und Ho) zur Kompensation der Gerätedrift eingesetzt. Die Standardisierung der einzelnen Elemente erfolgte mit Hilfe der zwei von der Masse her nächstgelegenen internen Standards, wobei die zwei internen Standards untereinander über die Massendifferenz zum Analyten gewichtet wurden. Für die Elemente Hg, Tl und Bi wurde nur Ho als interner Standard eingesetzt. Die in der Drainage aufgefangenen Lösungen wurden jeweils doppelt bestimmt. Bei jeder dritten Messung wurde die Ausgangslösung analysiert und die Messungen der im Ablauf aufgefangenen Lösungen auf die jeweils voraus- sowie nachfolgende Messung der Ausgangslösung bezogen, um die verbleibende, elementabhängige Drift zu kompensieren.

Zusätzlich wurden vorangehend noch zwei weitere Experimente zur Elementfraktionierung ohne Verdunstung durchgeführt, bei denen nur ein Makeupgasfluss von 1,2 L/min eingestellt wurde.

4.3.3 Bestimmung des Korrekturfaktors der IIC bei unterschiedlichen Zerstäuberparametern

Zur Reproduktion der Bestimmung der Abhängigkeit der Aufkonzentration von Zerstäuberparametern und zur Erweiterung des untersuchten Elementspektrums wurde eine weitere Versuchsreihe durchgeführt.

In dieser Versuchsreihe wurde die Equilibrationszeit auf 40 min erhöht. Die Sammelzeit lag bei den Versuchen mit Peristaltikpumpengeschwindigkeit 0,03 rps bei 30 min, in allen weiteren Versuchen bei 20 min. Zu Beginn der Versuchsreihe wurde eine 0,65% HNO_3 -Lösung zweifach bei Standardzerstäubereinstellungen gesammelt. Anschließend wurde eine Multielementlösung (Zn, Ga, As, Se, In: je 100 $\mu\text{g/L}$; Be, Ge, Rb, Sr, Y, Rh, Sn, Sb, Te, Cs, Ce, Hg, Tl, Pb, Bi: je 10 $\mu\text{g/L}$ in 0,65% HNO_3) bei unterschiedlichen Peristaltikpumpengeschwindigkeiten (0,03, 0,05 und 0,08 rps) und Gasflüssen (Summe aus Carrier- und Makeupgas: 0,8, 1,2 und 1,6 L/min; Differenz Carrier- und Makeupgas: 0,4 L/min) zerstäubt. Die Zerstäubungsexperimente wurden in aufsteigender Reihenfolge durchgeführt, wobei bei jeweils einer Argonflussrate die Peristaltikpumpengeschwindigkeit variiert wurde. Zur Überprüfung der Verdunstung ohne Zerstäubung wurde danach ein Versuch mit Peristaltikpumpengeschwindigkeiten 0,08 rps und Makeupgasfluss 1,2 L/min durchgeführt.

Im Anschluss wurde die Sprühkammer unter Standardbedingungen eine Stunde lang mit der Multielementlösung equilibriert und danach das Auswaschverhalten der Metall(oid)e untersucht. Dafür wurden im direkten Wechsel dreimal eine 0,65%

HNO₃-Lösung, dann zweifach eine Lösung, die 6% HNO₃ und 2% HCl enthielt, und schließlich zweifach eine 1% KOH-Lösung für jeweils zehn Minuten angesaugt und die Drainage getrennt gesammelt. Die Konzentrationen der in der Drainage aufgefangenen Spüllösungen wurden um den Blindwert der jeweiligen Lösung korrigiert und auf die Konzentration der Multielementlösung bezogen.

Zur Vermeidung von Wägefehlern wurden die Gefäße des Zu- und Ablaufs sowohl einzeln als auch zusammen mit Hilfe zweier Feinanalysewaagen (CP324S und Analytik AC2105, Satorius, Göttingen) gewogen. Zur Erhöhung der Präzision wurden sieben interne Standards (Co, Mo, Cd, La, Ho, Re und Th) zur Kompensation der Gerätedrift eingesetzt. Die Standardisierung der einzelnen Elemente erfolgte mit Hilfe der zwei von der Masse her nächsten internen Standards, wobei die zwei internen Standards untereinander über die Massendifferenz zum Analyten gewichtet wurden. Für Be wurde nur Co als interner Standard eingesetzt. Die im Ablauf aufgefangenen Lösungen wurden dreifach bestimmt, wobei die Messreihenfolge bei jeder Wiederholung vollständig randomisiert wurde. Bei jeder vierten Messung wurde die Ausgangslösung bestimmt und die Konzentration der im Ablauf aufgefangenen Lösungen auf die jeweils vorangehende sowie nachfolgende Messung der Ausgangslösung bezogen, um die verbleibende, elementabhängige Drift zu kompensieren.

Zur Überprüfung der Volatilisierung in der Sprühkammer wurde der Carrierstrom auf Null reduziert, um die Bildung von Aerosolen zu vermeiden. Um den für die Signalintensität des ICP-MS wichtigen Injektorstrom konstant zu halten, wurde der Makeupgasstrom auf 1,2 L/min erhöht. Dann wurde bei einer Peristaltikpumpengeschwindigkeit von 0,08 rps das ICP-MS-Signal einer Multielementlösung (Zn, Ga, As, Se, In: je 10 mg/L; Be, Ge, Rb, Sr, Y, Rh, Sn, Sb, Te, Cs, Ce, Hg, Tl, Pb, Bi: je 1 mg/L in 0,65% HNO₃) und einer Blindwertlösung, die 0,65% HNO₃ enthielt, verglichen.

4.3.4 Quantifizierung eines gasförmigen Arsinstandards

Zur Überprüfung der IIC wurde ein gasförmiger Arsinstandard direkt über ICP-MS analysiert. Der Arsinstandard (Linde AG, Leuna) hatte eine vom Hersteller zertifizierte Konzentration von 1,1 mL/m³ in Helium mit einer Unsicherheit von ±0,1 mL/m³. Für dieses Experiment wurde ein Rotameter über eine ungeheizte 1/16'' Transferleitung an das T-Stück zwischen Sprühkammer und ICP gekoppelt, über einen Drei-Wege-Hahn konnte zwischen dem Arsinstandard und Helium 5.0 ausgewählt werden. Das Rotameter wurde zuvor mit Hilfe eines Seifenblasen-Durchflussmessers an 15 in

gleichen Abständen über den Messbereich verteilten Punkten kalibriert und eine Ausgleichsfunktion durch die Einzelwerte gelegt.

Zur Bestimmung des relativen Standardfaktors wurde eine Multielementlösung, die 100 µg/L As und 10 µg/L Ga enthielt, bei unterschiedlichen Helium-Flussmengen über den Zerstäuber in das ICP-MS eingebracht. Anschließend wurde der Arsinstandard zusammen mit einer internen Standardlösung mit 10 µg/L Ga bei unterschiedlichen Flussgeschwindigkeiten analysiert. Die eingesetzten Flussmengen sind in Reihenfolge der Versuchsdurchführung in Tab. 5-13 und Tab. 5-14 angegeben. Für jede Analyse wurde die Stabilisierung des Signals abgewartet und dann ca. 30 (Bestimmung des relativen Standardfaktors) bzw. 60 (Analyse des Arsinstandards) Datenpunkte mit einer Akquisitionszeit von jeweils 0,1 s pro Masse aufgenommen. Der genaue Messwert des Rotameters wurde jeweils am Ende der Messung abgelesen.

Zur Quantifizierung mittels IIC wurde für As als interner Standard ^{69}Ga eingesetzt.

4.4 Untersuchung volatiler metall(oid)organischer Verbindungen in der Gasphase einer Deponie

Die untersuchte Deponie verfügte über eine aktive Gasfassung, bei der das gebildete Gas der gesamten Deponie der Verbrennung zugeführt wird. Daher wurde eine Probennahmestelle direkt vor der Verbrennung ausgewählt. Über eine Vakuumpumpe wurden pro Probenahme 20 Liter Gas mit einem Volumenstrom von ca. 1 L/min durch eine auf ca. -80°C gekühlte Kryofalle (Adsorptionsmaterial: Supelcoport 2100, Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen) geführt und anschließend für den Transport in flüssigem Stickstoff gelagert. Der Volumenstrom und das Gesamtvolumen wurden mittels einer Gasuhr (Ritter Apparatebau, Bochum) bestimmt. Die volatilen metall(oid)organischen Verbindungen wurden mittels GC-ICP-MS vierfach bestimmt.

4.5 Untersuchung metall(oid)organischer Verbindungen in einer Altablagerung und einem Altstandort

Die Probenahme wurde durch das Landesumweltamt (LUA) NRW mit Hilfe einer Rammkernsondierung durchgeführt. Es wurde eine Rammkernsonde (Eigenbau LUA NRW) mit einem Innendurchmesser von 50 mm verwendet. Die Feststoffproben wurden in Polyethylengefäße gefüllt und direkt in das Labor transportiert. Die Lagerung im Labor erfolgte bei -20°C. Zur besseren Homogenisierung wurde die Grobfraction (>2 mm) durch Sieben entfernt und der Feinbodenanteil mit Mörser und Pistil gemahlen. Die Bestimmung metall(oid)organischer Verbindungen erfolgte als Dreifachbe-

stimmung mittels pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS. Zur Derivatisierung wurden Probenmengen zwischen 0,95-1,1 g bezogen auf das Feuchtgewicht eingesetzt.

4.6 Untersuchung metall(oid)organischer Verbindungen in Kompost

4.6.1 Screening von Kompostierungsanlagen

Die Probenahme wurde durch das Landesumweltamt (LUA) NRW anonymisiert durchgeführt. In jedem Kompostwerk wurden an 16 unterschiedlichen Stellen Proben entnommen. Die 16 Teilproben wurden vereinigt und intensiv durchmischt, ca. 500 mL Mischprobe wurden in PVC-Flaschen am selben Tag in das Labor transportiert und bei -20°C bis zur Analyse gelagert. Vor der Messung wurden die Proben mit einem Handmörser homogenisiert und ca. 1 g (Feuchtgewicht) Probe mit Hilfe der Methode nach GRÜTER *et al.* (2000) mit geringfügigen Modifikationen (DIAZ-BONE 2001) auf metall(oid)organische Verbindungen analysiert. Dafür wird die Probe in einem 100 mL Rundkolben in 20 mL Reinstwasser suspendiert und mit 2 mL einer 3% HCl-Lösung angesäuert. Der Kolben wird an die Kryofalle, ein U-förmiges Glasrohr, das halb mit methylsilikonölbeschichteter Kieselerde (10% SP-2100 auf 80/100 mesh, Supelco) gefüllt ist, angeschlossen und 2 min mit einem Heliumfluss von 500 mL/min gespült. Anschließend wird die Kryofalle in flüssigen Stickstoff getaucht und die Derivatisierung durch manuelle Zugabe über ein Septum von 2 mL einer 5% NaBH₄ Lösung gestartet. Die Analyten werden durch einen Heliumfluss von 300 mL/min aus der Lösung ausgetrieben und auf der Kryofalle aufkonzentriert. Zur Analyse wird die Kryofalle an eine ebenfalls mit methylsilikonbeschichteter Kieselerde gefüllte gaschromatographische Säule angeschlossen. Die Trennung erfolgt bei einem Heliumfluss von 100 mL/min, indem sowohl Kryofalle als auch Säule über Widerstandheizdraht geheizt werden. Über eine auf 120°C geheizte PTFE-Transferleitung werden die Analyten zum ICP-MS überführt. Für diese Versuchsreihe wurde als einzige in dieser Arbeit das ältere ICP-MS VG Plasmaquad PQ2 Turbo+ (Fa. Fisons, Instrumental) eingesetzt (Tab. 4-4).

Tab. 4-4: Betriebsparameter ICP-MS VG Plasmaquad PQ2

Leistung des Radiofrequenzgenerators	1350 W
Argon-Gasflüsse	
Plasmafluss	13 L/min
Hilfsfluss	1,1 L/min
Zerstäuberfluss	0,8-1,3 L/min
Zerstäuber	konzentrisch nach Meinhard
Sprühkammer	nach Scott, gekühlt über Umlaufkühler, Temperatur des Umlaufkühlers 0°C

Die Quantifizierung erfolgt mittels IIC nach FELDMANN (1997). Die Analysen wurden als Doppelbestimmung durchgeführt und die Werte der Einzelmessungen gemittelt.

4.6.2 Zeitaufgelöste Untersuchung eines Kompostwerks

Die Feststoffproben wurden getrennt nach Alter der Kompostmieten entnommen, wobei das Alter nur durch mündliche Angaben des Betriebsleiters bestimmt werden konnte. Die Höhe der Mieten lag in Abhängigkeit des Alters zwischen 1,5 und 2,5 m. Die Proben wurden mit Hilfe eines „Russian Peat“ Kernbohrers im Zentrum der Mieten (Tiefe 1,25-0,75 m) genommen. Eine Ermittlung der Kerntemperatur der Mieten war nicht möglich, da kein ausreichend langer Temperaturfühler vorhanden war. Jede Miete wurde an drei Punkten beprobt und die Teilproben zu einer Mischprobe (ca. 500 mL) vereinigt. Die Proben wurden direkt anschließend in einer Kühlbox in das Labor transportiert und bis zur Messung bei -20°C gelagert. Vor der Messung wurden die Proben mit einem Handmörser homogenisiert und ca. 1 g (Feuchtgewicht) Probe mit Hilfe der pH-Gradient-Methode derivatisiert.

Für die Gasprobennahme wurden PVC-Schläuche in ca. 30 cm Tiefe in die Kompostmieten eingebracht. Über eine elektrische Vakuumpumpe wurden aus der Miete pro Probenahme 5 bis 10 Liter Gas mit einer Flussgeschwindigkeit von ca. 0,5 L/min durch eine auf ca. -80°C gekühlte Kryofalle (Adsorptionsmaterial: Supelcoport 2100) geführt und anschließend für den Transport in flüssigem Stickstoff gelagert. Die Flussgeschwindigkeit und das Gesamtvolumen wurden über eine Gasuhr (Ritter Corporation, Bochum) bestimmt.

4.6.3 Untersuchung der Biomethylierung in Gartenkompostern

Um die Entstehung metall(oid)organischer Verbindungen unter verschiedenen Kompostierungsbedingungen zu untersuchen, wurden fünf handelsübliche Gartenthermokomposter (230 L) eingesetzt. Diese Ansätze wurden passiv belüftet.

Als Substrat wurde eine Mischung von ca. 50 kg Biomüll (Inputmaterial des zeitaufgelöst beprobten Kompostwerks) und 5 kg frischem Rasenschnitt zur Steigerung des C/N-Verhältnisses verwendet. Als Schwermetallquelle wurden zu zwei Ansätzen 5 kg Boden aus einem Kokereistandort (Kokerei Zollverein, Essen) zugefügt. Zu einem Komposter wurden zusätzlich Ge, Te und Bi in einer Konzentration von 500 µg/kg Trockengewicht zugegeben (siehe Tab. 4-5.). Hierfür wurden AAS-Stammlösungen (Merck, Darmstadt) in 10 L Wasser verdünnt und der Kompost mit dieser Lösung gleichmäßig bewässert.

Tab. 4-5: Zusammensetzung der Ansätze in Gartenkompostern.

	Biomüll	Boden	Ge, Te und Bi Spike
Kompost 1 (K1)	X	X	X
Kompost 2 (K2)	X	X	
Kompost 3 (K3)	X		

Die Probenahme erfolgte, indem mit Hilfe eines Thermometers die warmen Bereiche des Komposts bestimmt wurden und aus 4-5 unterschiedlichen Stellen Teilproben mit einem Gesamtvolumen von ca. 500 mL entnommen wurden. Aus der vereinigten Mischprobe wurden größere Holz- und Faserstücke aussortiert, mit einem Keramikbeschichtetem Messer zerkleinert und anschließend mit einem Handmörser homogenisiert. Bis zur Messung wurden die aufbereiteten Proben bei -20°C gelagert. Für die Untersuchung volatiler metall(oid)organischer Verbindungen wurden PVC-Schläuche in ca. 10 cm Tiefe in den Kompost eingebracht. Die Gasprobenahme erfolgte bis auf die Verwendung einer Handvakuumpumpe analog der für das Kompostwerk beschriebenen mit einem Probenvolumen von 5 L bei einer Flussgeschwindigkeit von ca. 0,5 L/min.

4.6.4 Zeitaufgelöste Untersuchung der Bildung metall(oid)organischer Verbindungen in der ersten Phase der Kompostierung

Für die zeitaufgelöste Untersuchung der Bildung metall(oid)organischer Verbindungen in der ersten Phase der Kompostierung wurden in neu entwickelten Laborreaktoren durchgeführt. Dabei handelte es sich um Plexiglaszylinder mit einer Höhe von 50 cm, einem Durchmesser von 50 cm und einem Innenvolumen mit ca. 100 L. Das gesamte System wurde mit Aluminium kaschiertem Dämmmaterial (Isover) zur Verminderung der Wärmeabstrahlung rundum isoliert. Zur Vermeidung von Kondensationsstellen wurden Deckel und Boden mit 20 mm starkem Styroporplatten versehen. Zur Simulation der Zwangsbelüftung in Kompostwerken und zur Erreichung einer möglichst hohen vertikalen Homogenität des Komposts wurde eine regulierbare Druckbelüftung mit einem Volumenfluss von ca. 1,28 L/min verwendet. Um ein vorzeitiges Austrocknen des Kompostmaterials durch die Belüftung während der Kompostierung zu vermeiden, wurde zur Befeuchtung der Luft jeweils eine Waschflasche zwischengeschaltet. Da am Deckel auskondensierendes Wasser zur Vernässung des Kompostmaterials führte, wurden Deckel und Boden ebenfalls isoliert.

Als Ausgangsmaterial wurden 10 kg getrocknetes Luzernheu (Scheipers Mühle, Dortmund) mit einem relativen Trockenanteil von 96% verwendet, das als Pferdefutter kommerziell erhältlich ist. Zu dem Luzernheu wurden Metall(oid)e zugegeben. Um eine homogene Verteilung der Metall(oid)e zu erreichen, wurden die Metall(oid)e in 10 L Leitungswasser gelöst und das Wasser mit dem Luzernheu intensiv vermengt. Zur Herstellung der Spikelösungen wurden für die zu untersuchenden Elemente folgende Verbindungen eingesetzt: 10 mg/L Antimon (als Kaliumantimon(III)oxidentartrat), 10 mg/L Germanium (als Germanium(IV)oxid), 10 mg/L Zinn (als Zinn(II)oxalat), 10 mg/L Tellur (als Tellur(VI)säure), 20 mg/L Arsen (V) (als Natriumarsenat) eingesetzt.

Vor dem Einbau des Substrates wurde der Lochboden des Reaktors bis zu einer Höhe von ca. 5 cm mit Buchenspänen bedeckt, um ein Zusetzen der Löcher und eine damit verbundene ungleichmäßige Belüftung zu vermeiden. Zur Charakterisierung des Kompostierungsprozesses wurden Temperaturfühler in das Substrat eingebaut. Die Temperaturerfassung erfolgte für den gesamten Versuchszeitraum kontinuierlich per Datalogger in 30-Minuten-Intervallen.

Für die Analyse der Feststoffproben wurden ca. 500 mL als Mischproben gesammelt und anschließend bis zur Messung bei -20°C gelagert. Um sicherzustellen, dass

die Proben später dem aufgezeichneten Temperaturverlauf zugeordnet werden können, wurde mit Hilfe eines Einstichthermometers die Homogenität der Temperaturverteilung kontrolliert. Vor der Messung wurde jeweils eine Subprobe von etwa 20 g entnommen und in flüssigem Stickstoff gemahlen (Freezer Mill 6850, Spex CertiPrep, Metuchen, USA). Die Bestimmung der ionischen Organometall(oid)e erfolgte über pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS.

An zwei Probenahmetagen wurde vor der Feststoffprobenahme die Gasphase beprobt. Dafür wurden nacheinander drei Einzelproben mit einem Probenvolumen von 500 mL bei mit einer Flussrate von 100 mL/min genommen. Die Proben wurden bis zur Messung kontinuierlich in flüssigem Stickstoff bzw. bei -80°C gelagert und anschließend mittels GC-ICP-MS analysiert. Zur Quantifizierung mittels IIC wurde für As als interner Standard ^{89}Y und für Sn und Sb als interner Standard ^{103}Rh eingesetzt.

5 Ergebnisse

5.1 Entwicklung einer pH-Gradient Hydridgenerierung

5.1.1 Einstellung eines pH-Gradienten während der Hydridgenerierung

Zur Einstellung eines möglichst gleichmäßigen pH-Gradienten im Verlauf der Derivatisierung wurden in einem Zeitraum von 8 Minuten sowohl 10 mL einer 1 M NaBH_4 - als auch 10 mL einer 2 M HCl-Lösung zu 40 mL eines 0,04 M Citratpuffers gegeben. Der pH-Verlauf wurde mit Hilfe eines pH-Meters kontrolliert (Abb. 5-1).

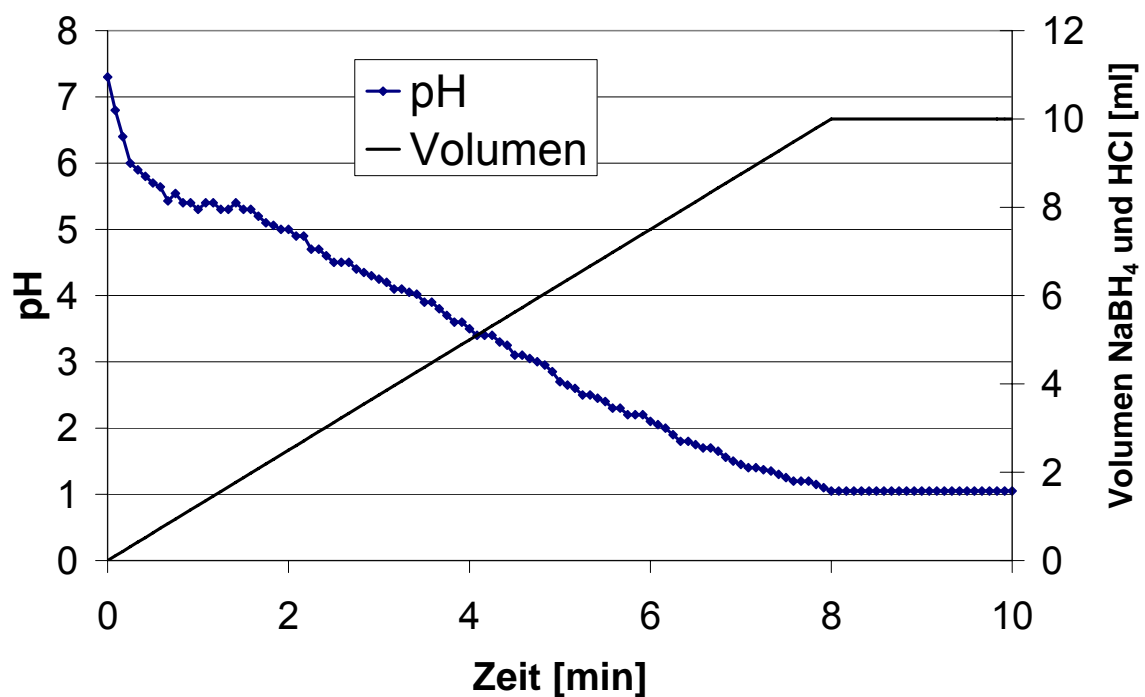


Abb. 5-1: pH-Kurve bei gleichzeitiger Zugabe von 10 mL einer 1 M NaBH_4 - und 10 mL einer 2 M HCl-Lösung zu 40 mL eines 0,04 M Citratpuffers bei einer Dosiergeschwindigkeit von 1,25 mL/min

Durch Verwendung des dreiwertigen Citratpuffersystems konnte über den relevanten Bereich ein weitestgehend linearer pH-Verlauf erreicht werden.

5.1.2 Derivatisierung von Standards mittels pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS

Die Hydridbildungseffizienz bei Derivatisierung unter Verwendung eines pH-Gradienten wurde mittels Standardsubstanzen der methylierten As, Sn und Sb-Spezies untersucht. Dafür wurden jeweils die Spezies des gleichen Methylierungsgrades einzeln sowie alle zur Verfügung stehenden methylierten Spezies und Mono- und Dibutylzinn zusammen derivatisiert. In Abb. 5-2 zeigt ein typisches Chromatogramm nach Derivatisierung eines Multistandards.

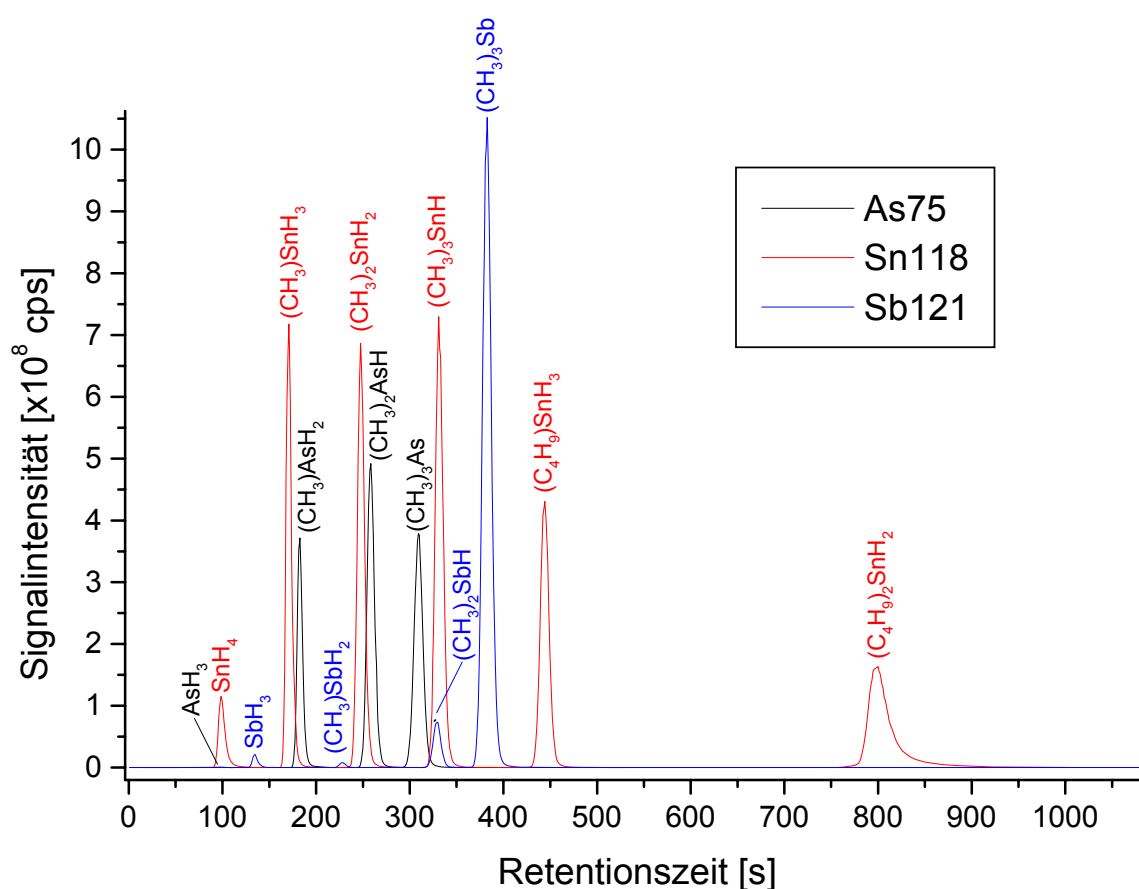


Abb. 5-2: GC-ICP-MS-Chromatogramm nach Derivatisierung eines Multistandards mittels pH-Gradient-HG

Die Halbwertsbreiten liegen für die methylierten Spezies und MSBn zwischen 6,5 und 11 s, die Peakbreiten zwischen 25 und 35 s. Bei DBSn liegen die Halbwerts- und Peakbreiten höher (22 bzw. 64 s).

In Tab. 9-1 im Anhang sind die eingesetzten sowie die über IIC berechneten Mengen, in Tab. 5-1 die daraus berechneten Wiederfindungsraten angegeben.

Tab. 5-1: Speziesmuster bei Derivatisierung von Standards eines Methylierungsgrades im Vergleich zur Derivatisierung eines Multistandards. Eingesetzt wurden entweder die Spezies verschiedener Elemente des gleichen Methylierungsgrades bzw. ein Multistandard mit allen zur Verfügung stehenden methylierten Spezies sowie Mono- und Dibutylzinn (jeweils **fett** hervorgehoben). Die über ILC berechneten Mengen wurden auf die eingesetzten Mengen bezogen. Die Wiederfindungsraten der teilmethylierten und anorganischen Antimonspezies wurden auf die eingesetzte Menge von TMSbBr₂ bezogen. Angegeben sind Mittelwerte und relative Standardabweichungen von Dreifachbestimmungen.

	Mono-methyle	rel. Stabw.	Di-methyle	rel. Stabw.	Tri-methyle	rel. Stabw.	Multi-standard	rel. Stabw.
AsH ₃	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-
(CH ₃)AsH ₂	100,5%	1,0%	0,2%	9,1%	0,0%	6,6%	99,4%	1,9%
(CH ₃) ₂ AsH	<NWG	-	98,7%	0,3%	1,5%	1,1%	100,8%	0,2%
(CH ₃) ₃ As	<NWG	-	<NWG	-	94,0%	1,8%	95,9%	1,1%
SnH ₄	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-
(CH ₃)SnH ₃	92,1%	0,5%	0,1%	3,2%	<NWG	-	92,0%	0,7%
(CH ₃) ₂ SnH ₂	4,5%	1,0%	98,0%	1,0%	0,1%	1,1%	103,2%	0,2%
(CH ₃) ₃ SnH	<NWG	-	<NWG	-	101,8%	0,6%	103,1%	0,1%
(C ₄ H ₉)SnH ₃	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	93,9%	0,6%
(C ₄ H ₉) ₂ SnH ₂	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	85,6%	4,8%
SbH ₃	n.u.	-	n.u.	-	0,8%	6,7%	0,9%	8,1%
(CH ₃)SbH ₂	n.u.	-	n.u.	-	0,3%	14,6%	0,5%	37,8%
(CH ₃) ₂ SbH	n.u.	-	n.u.	-	4,3%	30,0%	4,5%	20,5%
(CH ₃) ₃ Sb	n.u.	-	n.u.	-	92,6%	2,1%	93,8%	2,4%

Alle Standards zeigen eine über ILC bestimmte Wiederfindung von über 90%, lediglich DBSn zeigt eine minimal geringere Wiederfindungsrate von 86%. Während bei MMAs, DMAs, DMSn und TMSn keine signifikanten Mengen anderer Spezies als die jeweils korrespondierenden Hydride nachweisbar waren, zeigen TMAs und TMSb deutliche Mengen teilmethylierter Spezies sowie im Fall von TMSb anorganisches Hydrid. Nach der Derivatisierung von MMSn trat eine erhebliche Menge Dimethylzinnhydrid auf.

Die relativen Standardabweichungen der untersuchten methylierten Standardsubstanzen sowie MBSn lagen zwischen 0,3 und 2,4%, von DBSn unter 5%. Der Vergleich der Wiederfindungsraten von Einzel- und Multistandards zeigt eine gute Übereinstimmung.

Um zu untersuchen, bei welchem pH-Wert die Spezies derivatisiert werden, wurde die automatische Zugabe der Reagenzien nach jeweils 2,5 Minuten unterbrochen, wobei die volatilisierten Analyten jeweils separat gesammelt und analysiert wurden (Abb. 5-3).

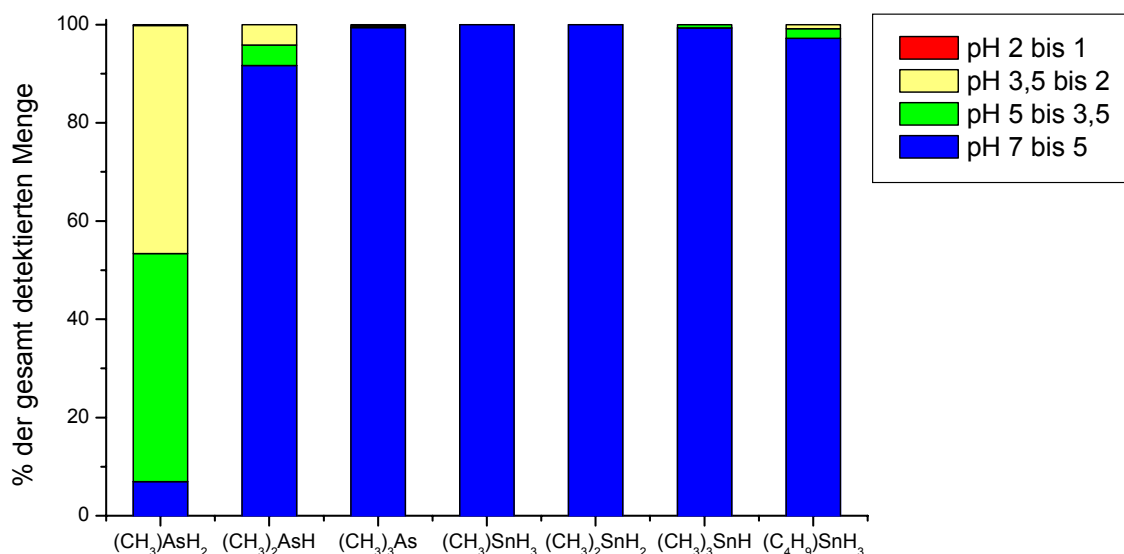


Abb. 5-3: Sequentielle Derivatisierung eines Multielementstandards mittels pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS

Wie erwartet werden die Spezies, die bei neutralen pH-Werten hohe Derivatisierungseffizienz zeigen, bereits vollständig in den ersten Phase zwischen pH 7 und 5 derivatisiert, während die Spezies, die bei niedrigen pH-Werten die höchste Derivatisierungseffizienz haben, in dieser Phase nicht vollständig volatilisiert werden. Überraschend ist allerdings, dass MMAs und DMAs bei wesentlich höheren pH-Werten derivatisiert werden, als aufgrund der pH-Abhängigkeit der Derivatisierung bei konstantem pH-Wert zu erwarten gewesen wäre (FELIX 2002). Dies ist vermutlich einerseits darauf zurückzuführen, dass das pH-Optimum dieser Spezies relativ breit ist und die Derivatisierung über einen längeren Zeitraum kontinuierlich stattfinden kann. Des Weiteren könnten Inhomogenitäten durch unzureichende Durchmischung der zudosierten Salzsäure lokal zu niedrigeren pH-Werten führen.

Alternativ wurde auch die Verwendung von Salpetersäure anstelle von Salzsäure untersucht, die allerdings vermutlich aufgrund der stark oxidativen Wirkung der Salpetersäure schlechtere Ergebnisse zeigte.

5.1.3 Bestimmung der Blindwerte und Nachweisgrenzen

Die Nachweisgrenzen der GC-ICP-MS, die für die Analytik von Gasen relevant sind, sowie die Blindwerte und die sich daraus ergebenden Nachweisgrenzen der pH-Grad-HG-GC-ICP-MS-Methode sind in Tab. 5-2 angegeben.

Tab. 5-2: Absolute Nachweisgrenzen (NWG) der GC-ICP-MS sowie Blindwerte und die aus den Standardabweichungen der Blindwerte resultierenden Nachweisgrenzen der pH-Grad-HG-GC-ICP-MS-Methode. Die Nachweisgrenzen der GC-ICP-MS wurden aus dem Dreifachen der Standardabweichung des Basislinienrauschens in dem Retentionszeitenbereich der einzelnen Spezies berechnet. Die Messung des Blindwertes wurde als Dreifachbestimmung durchgeführt.

	NWG GC-ICP- MS [pg]	Blindwert HG-GC ICP-MS [pg]	rel. Stabw.	NWG HG- GC- ICP- MS [pg]
GeH ₄	0,032	316,664	23%	218,465
(CH ₃)GeH ₃	0,026	71,701	3%	6,202
(CH ₃) ₂ GeH ₂	0,026	78,868	3%	7,799
(CH ₃) ₃ GeH	0,033	19,131	3%	1,497
AsH ₃	0,021	746,134	23%	510,823
(CH ₃)AsH ₂	0,021	21,038	33%	20,730
(CH ₃) ₂ AsH	0,019	10,354	32%	9,859
(CH ₃) ₃ As	0,026	2,347	33%	2,313
SnH ₄	0,018	23696,435	19%	13848,670
(CH ₃)SnH ₃	0,011	41,282	24%	29,428
(CH ₃) ₂ SnH ₂	0,015	62,209	21%	38,300
(CH ₃) ₃ SnH	0,014	2,482	9%	0,661
(C ₄ H ₉)SnH ₃	0,013	317,834	13%	121,318
(C ₄ H ₉) ₂ SnH ₂	0,013	83,659	8%	19,926
SbH ₃	0,006	473,659	9%	129,381
(CH ₃)SbH ₂	0,005	5,217	15%	2,398
(CH ₃) ₂ SbH	0,005	1,028	53%	1,641
(CH ₃) ₃ Sb	0,006	0,639	42%	0,811
(CH ₃) ₂ Te	0,014	6,122	29%	5,237
Hg ⁰	0,019	33,911	20%	20,793
(CH ₃)HgH	0,018	<NWG	-	0,096
(CH ₃) ₂ Hg	0,013	<NWG	-	0,046
BiH ₃	0,003	961,171	14%	412,098
(CH ₃) ₃ Bi	0,002	<NWG	-	0,009

Die Nachweisgrenzen der GC-ICP-MS liegen je nach Element im Bereich von 2 bis 40 fg. Aufgrund der z.T. hohen Blindwerte liegen die Nachweisgrenzen der pH-Grad-HG-GC-ICP-MS-Methode zwischen 0,01 und 40 pg für die methylierten Spezies, für MBSn und die anorganischen Verbindungen z.T. deutlich darüber.

5.1.4 Überprüfung der Verluste im gaschromatographischen System

Zur Überprüfung der Verluste bei Kryosammlung und gaschromatographischer Trennung wurden Rezirkulationsexperimente durchgeführt. Hierfür wurde ein Organometall(oid)-Mischstandard unter Standardbedingungen derivatisiert und nach gaschromatographischer Trennung erneut kryogesammelt. Die Wiederfindung nach der zweiten gaschromatographischen Trennung wurde mit den Ergebnissen nach einfacher gaschromatographischer Trennung verglichen (Tab. 5-3).

Tab. 5-3: Über IIK bestimmte Mengen bei direkter Analyse nach einfacher Kryosammlung und gaschromatographischer Trennung sowie nach Rezirkulation durch das GC-System. Angegeben sind die nicht blindwertkorrigierten Mittelwerte und relativen Standardabweichungen von Vierfachbestimmungen in Nanogramm. Die relativen Verluste der Spezies, die als Standardsubstanzen eingesetzt wurden, sind **fett** hervorgehoben.

	eingesetzt	direkte Analyse	rel. Stabw.	Rezirkulation	rel. Stabw.	rel. Verlust
AsH ₃	0,0	0,395	4,2%	0,376	3,8%	4,7%
(CH ₃)AsH ₂	74,5	72,854	0,8%	74,195	1,1%	-1,8%
(CH ₃) ₂ AsH	100,2	97,284	1,1%	96,614	0,7%	0,7%
(CH ₃) ₃ As	89,0	86,308	1,9%	83,340	1,0%	3,4%
SnH ₄	0,0	26,743	8,4%	26,128	2,9%	2,3%
(CH ₃)SnH ₃	9,0	8,660	3,1%	8,745	1,8%	-1,0%
(CH ₃) ₂ SnH ₂	9,5	9,497	2,6%	9,444	2,1%	0,6%
(CH ₃) ₃ SnH	9,7	9,451	4,3%	9,461	2,1%	-0,1%
(C ₄ H ₉)SnH ₃	8,2	7,365	1,1%	7,189	1,9%	2,4%
(C ₄ H ₉) ₂ SnH ₂	0,0	0,167	7,9%	0,101	13,8%	39,5%
SbH ₃	0,0	0,785	4,9%	0,747	3,5%	4,9%
(CH ₃)SbH ₂	0,0	0,538	23,8%	0,373	12,4%	30,7%
(CH ₃) ₂ SbH	0,0	4,015	19,1%	2,996	15,5%	25,4%
(CH ₃) ₃ Sb	74,7	68,024	2,9%	64,203	2,4%	5,6%

Die Rezirkulationsexperimente zeigen bei den eingesetzten Standardsubstanzen, MBSn sowie den anorganischen Hydriden einen relativen Verlust von unter 6%. Die Spezies DBSn, MMSb und DMSb wurden nicht als Standard zugegeben, sondern stammen aus dem Blindwert bzw. sind durch Demethylierung von TMSb entstanden. Bei diesen Spezies zeigt sich ein relativer Minderbefund von 25-40%. Die relativen Standardabweichungen liegen bei den eingesetzten Standards zwischen 0,7% und 4,3%.

5.2 Validierung der pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS an Kompost mittels Standardaddition

Bei einer stark mit Organometall(oid)en belasteten Kompostprobe wurde eine wässrige Elution durchgeführt und sowohl die Probe direkt als auch das Extrakt mit Hilfe von Standardaddition untersucht. Zur Standardaddition wurden Multistandards in unterschiedlichen Mengen eingesetzt. In Tab. 9-2 im Anhang sind die über IIK bestimmten Mengen, in Tab. 5-4 die auf die eingesetzten Mengen bezogenen Wiederfindungsraten der Multistandards angegeben.

Tab. 5-4: Wiederfindungsraten bei der Analyse von Organometall(oid)en mittels pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS bezogen auf die eingesetzten Mengen der Standardsubstanzen. Angegeben sind die Mittelwerte und relativen Standardabweichungen von Vierfachbestimmungen.

Spezies	50 µl Multi- standard	rel. Stabw.	200 µl Multi- standard	rel. Stabw.	500 µl Multi- standard	rel. Stabw.
(CH ₃)AsH ₂	100,6%	1,3%	100,2%	1,3%	100,0%	0,7%
(CH ₃) ₂ AsH	101,1%	2,1%	100,9%	0,6%	98,6%	0,5%
(CH ₃) ₃ As	98,4%	1,0%	99,2%	1,1%	100,3%	0,8%
(CH ₃)SnH ₃	93,1%	0,5%	94,5%	0,6%	91,1%	0,7%
(CH ₃) ₂ SnH ₂	100,8%	1,3%	101,3%	1,4%	99,4%	0,9%
(C ₄ H ₉)SnH ₃	99,2%	2,8%	98,8%	0,9%	97,3%	0,4%
(CH ₃) ₃ Sb	85,6%	3,1%	90,0%	0,6%	90,2%	0,8%

Die Analyse der Standards zeigte eine gute Reproduzierbarkeit und eine von der eingesetzten Konzentration weitestgehend unabhängige Wiederfindungsrate. Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Werten in Tab. 5-1.

Sowohl die Kompostprobe als auch das Extrakt wurden ohne und mit Addition von Standards analysiert (Tab. 5-6 und Tab. 5-5).

Tab. 5-5: Über IIK bestimmte Mengen einer Kompostprobe ohne und mit Addition eines Multistandards. Angegeben sind die Mittelwerte und relativen Standardabweichungen von Vierfachbestimmungen in Nanogramm. Die Spezies, die als Standardsubstanzen eingesetzt wurden, sind **fett** hervorgehoben.

Spezies	Kompost	rel. Stabw.	200 µl Multi-standard	rel. Stabw.	Kompost +200 µl Multi-standard	rel. Stabw.	Wiederfindung
AsH ₃	1036,116	1,9%	<NWG	-	1055,143	3,2%	-
(CH₃)AsH₂	1,116	28,8%	1.172,691	1,3%	1.151,404	1,5%	98,1%
(CH₃)₂AsH	30,182	3,0%	2.022,285	0,6%	1.980,155	1,5%	96,4%
(CH₃)₃As	1.624,447	3,8%	1.765,826	1,1%	3.352,935	0,9%	97,9%
SnH ₄	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	-
(CH₃)SnH₃	<NWG	-	143,369	0,6%	142,076	1,2%	99,1%
(CH₃)₂SnH₂	<NWG	-	192,500	1,4%	187,042	1,6%	97,2%
(CH ₃) ₃ SnH	<NWG	-	0,116	5,4%	0,121	15,0%	-
(C₄H₉)SnH₃	<NWG	-	162,306	0,9%	157,443	1,5%	97,0%
SbH ₃	0,063	18,5%	0,728	18,1%	0,637	0,8%	-
(CH ₃)SbH ₂	0,030	5,1%	0,522	4,2%	0,497	6,5%	-
(CH ₃) ₂ SbH	0,035	3,7%	4,645	1,5%	4,129	10,3%	-
(CH₃)₃Sb	<NWG	-	104,394	0,6%	103,281	1,6%	98,9%

Tab. 5-6: Über IIK bestimmte Mengen eines Extrakts ohne und mit Addition eines Multistandards. Angegeben sind die Mittelwerte und relativen Standardabweichungen von Vierfachbestimmungen in Nanogramm. Die Spezies, die als Standardsubstanzen eingesetzt wurden, sind **fett** hervorgehoben.

Spezies	Extrakt	rel. Stabw.	50 µl Multi-standard	rel. Stabw.	Extrakt+ 50 µl Multi-standard	rel. Stabw.	Wiederfindung
AsH ₃	41,975	0,5%	<NWG	-	42,608	2,5%	-
(CH₃)AsH₂	0,039	11,1%	294,327	1,3%	293,845	0,4%	99,8%
(CH₃)₂AsH	1,020	3,9%	506,770	2,1%	503,530	0,6%	99,2%
(CH₃)₃As	63,209	6,7%	438,214	1,0%	512,078	0,9%	102,4%
SnH ₄	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	-
(CH₃)SnH₃	<NWG	-	35,285	0,5%	35,128	0,6%	99,6%
(CH₃)₂SnH₂	<NWG	-	47,912	1,3%	48,307	0,7%	100,8%
(CH ₃) ₃ SnH	<NWG	-	0,037	3,7%	0,042	9,4%	-
(C₄H₉)SnH₃	<NWG	-	40,727	2,8%	39,965	0,9%	98,1%
SbH ₃	<NWG	-	0,211	10,6%	0,225	2,5%	-
(CH ₃)SbH ₂	<NWG	-	0,156	26,0%	0,256	10,3%	-
(CH ₃) ₂ SbH	<NWG	-	1,240	32,9%	2,276	10,0%	-
(CH₃)₃Sb	<NWG	-	24,834	3,1%	24,093	0,5%	97,0%

Sowohl die Kompostprobe als auch das Extrakt zeigten Wiederfindungsraten von über 95% der addierten Standards. Aus den Konzentrationen der Feststoffprobe und des Extrakts wurde für die methylierten Arsenspezies die relative Extraktionseffizienz berechnet (Tab. 5-7).

Tab. 5-7: Konzentration methylierter Arsenspezies in einer Kompostprobe, dem daraus erzeugten Extrakt sowie die relative Extraktionseffizienz. Angegeben sind die Mittelwerte und relativen Standardabweichungen von Vierfachbestimmungen bezogen auf das Feuchtgewicht. Weitere Angaben siehe Tab. 6-8.

Spezies	Kompost [µg/kg FG]	rel. Stabw.	Extrakt [µg/L]	rel. Stabw.	Extraktions- effizienz
(CH ₃)AsH ₂	11,156	28,8%	0,079	11,1%	70,5%
(CH ₃) ₂ AsH	301,823	3,0%	2,039	3,9%	67,3%
(CH ₃) ₃ As	16.244,472	3,8%	126,419	6,7%	77,5%

Bei allen Spezies zeigte sich bei direkter Hydridgenerierung des Feststoffes eine höhere Derivatisierungseffizienz gegenüber der Hydridgenerierung nach Extraktion mit Wasser. In Abhängigkeit der Spezies zeigt sich eine relative Extraktionseffizienz zwischen 67% und 78%.

5.3 Analyse der systematischen Fehlerquellen der IIC

5.3.1 Untersuchung der Abhängigkeit der Aufkonzentration von Zerstäuberparametern

Bei der IIC werden gasförmige Spezies über den Massenfluss wässrig gelöster Metall(oid)e aus dem Zerstäuber in das ICP-MS quantifiziert. Dieser Massenfluss wird aus dem Produkt des Lösemittelflusses, der in das Plasma gelangt und der Konzentration der aspirierten Lösung berechnet. Nach FELDMANN (1997) kann diese Berechnung des Massenflusses durch Verdunstung des Lösemittels und Fraktionierungsprozesse der Metall(oid)e bei der Zerstäubung verfälscht werden. Zur Untersuchung dieser Prozesse wurde eine Multielementlösung mit einer Konzentration von 100 µg/L unter unterschiedlichen Zerstäubereinstellungen zerstäubt, der Ablauf der Sprühkammer aufgefangen und mittels ICP-MS untersucht. In Tab. 5-8 sind die eingestellten Gasflüsse und Peristaltikpumpengeschwindigkeiten sowie die ermittelten Zerstäubereffizienzen und -flüsse angegeben. Für die Summe aus Carrier- und Makeupfluss kann der Wasserdampfstrom unter Annahme einer maximalen Wasserdampfsättigung des Argonstroms am Ausgang der Sprühkammer für die Sprühkam-

mertemperatur von 2°C errechnet werden. Daraus kann die maximale Verdunstungsrate sowie der theoretische Korrekturfaktor für die IIK abgeleitet werden.

Tab. 5-8: Zerstäubereffizienz und -fluss sowie bei maximaler Wasserdampfsättigung des Argonstroms theoretisch ableitbarer Wasserdampffluss, maximale Verdunstungsrate und Korrekturfaktor für die IIK in Abhängigkeit des eingestellten Gasflusses und der Peristaltikpumpengeschwindigkeit

Peristaltikpumpengeschwindigkeit [rps]	Carrierfluss [L/min]	Makeupfluss [L/min]	Zerstäuberfluss [$\mu\text{g}/\text{min}$]	Zerstäubereffizienz	Fluss Plasma [$\mu\text{g}/\text{min}$]	max. Wasserdampffluss [$\mu\text{g}/\text{min}$]	max. Verdunstungsrate	theor. Korrekturfaktor
0,03	0,45	0,25	100	7,33%	7,3	3,6	3,6%	50,3%
0,03	0,55	0,35	99	8,59%	8,5	4,7	4,7%	44,8%
0,03	0,65	0,45	98	9,93%	9,8	5,7	5,8%	41,3%
0,03	0,75	0,55	98	16,22%	16,0	6,8	6,9%	57,5%
0,03	0,85	0,65	101	21,37%	21,7	7,8	7,7%	63,9%
0,03	0,95	0,75	98	22,80%	22,4	8,9	9,0%	60,5%
0,03	1,1	0,9	98	23,96%	23,4	9,9	10,1%	57,7%
0,05	0,5	0,3	163	5,46%	8,9	3,6	2,2%	58,9%
0,05	0,6	0,4	162	7,10%	11,5	4,7	2,9%	59,2%
0,05	0,7	0,5	163	9,08%	14,8	5,7	3,5%	61,3%
0,05	0,8	0,6	162	12,49%	20,2	6,8	4,2%	66,5%
0,05	0,9	0,7	162	13,47%	21,8	7,8	4,8%	64,2%
0,05	1,0	0,8	161	15,86%	25,6	8,9	5,5%	65,4%
0,05	1,1	0,9	161	18,58%	30,0	9,9	6,1%	67,0%
0,08	0,5	0,3	257	5,08%	13,1	3,6	1,4%	72,1%
0,08	0,6	0,4	257	6,26%	16,1	4,7	1,8%	70,9%
0,08	0,7	0,5	258	7,18%	18,5	5,7	2,2%	69,0%
0,08	0,8	0,6	257	8,86%	22,8	6,8	2,6%	70,2%
0,08	0,9	0,7	257	10,26%	26,3	7,8	3,0%	70,3%
0,08	1,0	0,8	256	12,50%	32,0	8,9	3,5%	72,3%
0,08	1,1	0,9	256	13,29%	34,0	9,9	3,9%	70,9%

Der Gesamtfluss des Zerstäubers ist weitestgehend linear zur Peristaltikpumpengeschwindigkeit. Die Zerstäubereffizienzen werden sowohl durch die Peristaltikpumpengeschwindigkeit als auch durch den Carrier- und Makeupfluss beeinflusst (Abb. 5-4).

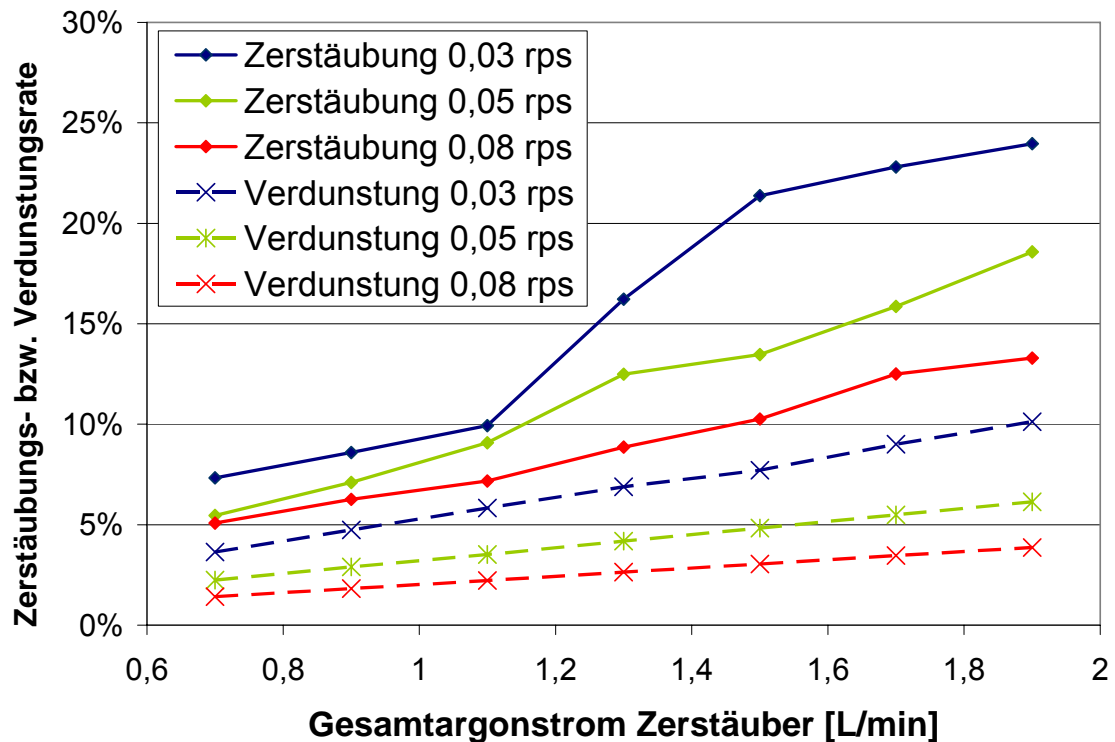


Abb. 5-4: Zerstäubereffizienzen und maximale Verdunstungsrate (bzw. theoretische Aufkonzentration) in Abhängigkeit des eingestellten Gasflusses bei unterschiedlichen Peristaltikpumpengeschwindigkeiten.

Der eingesetzte Microflow-Nebuliser zeigt erwartungsgemäß bei geringeren Peristaltikpumpengeschwindigkeiten höhere Zerstäubereffizienzen, allerdings ist der Anstieg geringer als der Abfall des Gesamtflusses, so dass der effektive Fluss in das Plasma sinkt. Aufgrund dessen ist auch der theoretische Anteil des Wasserdampfes am gesamten Wasserstrom in das ICP-MS bei kleineren Peristaltikpumpengeschwindigkeiten höher und damit der theoretische Korrekturfaktor geringer.

Die bei unterschiedlichen Zerstäuberparametern erzeugten Lösungen wurden in zufälliger Reihenfolge gemessen, um systematische Fehler zu vermeiden. Zur Kontrolle der Signalstabilität des ICP-MS wurde bei jeder achten Messung die Ausgangslösung analysiert. Die fünf über den Tag verteilten Messungen zeigen eine gute Reproduzierbarkeit mit einer relativen Standardabweichung von unter 1% (siehe Tab. 9-3 im Anhang). Die Analysen der im Ablauf der Sprühkammer aufgefangenen Lösungen zeigen Standardabweichungen je nach Element zwischen 0,5 und 3% (Werte und relative Standardabweichungen siehe Tab. 9-4 im Anhang).

Die Konzentrationen der Lösungen aus dem Ablauf wurden auf die Konzentration der Ausgangslösung normiert und zusammen mit der theoretisch maximalen Aufkonzentration, die der maximalen Verdunstungsrate entspricht, in der Reihenfolge der Versuchsdurchführung aufgetragen (Abb. 5-5).

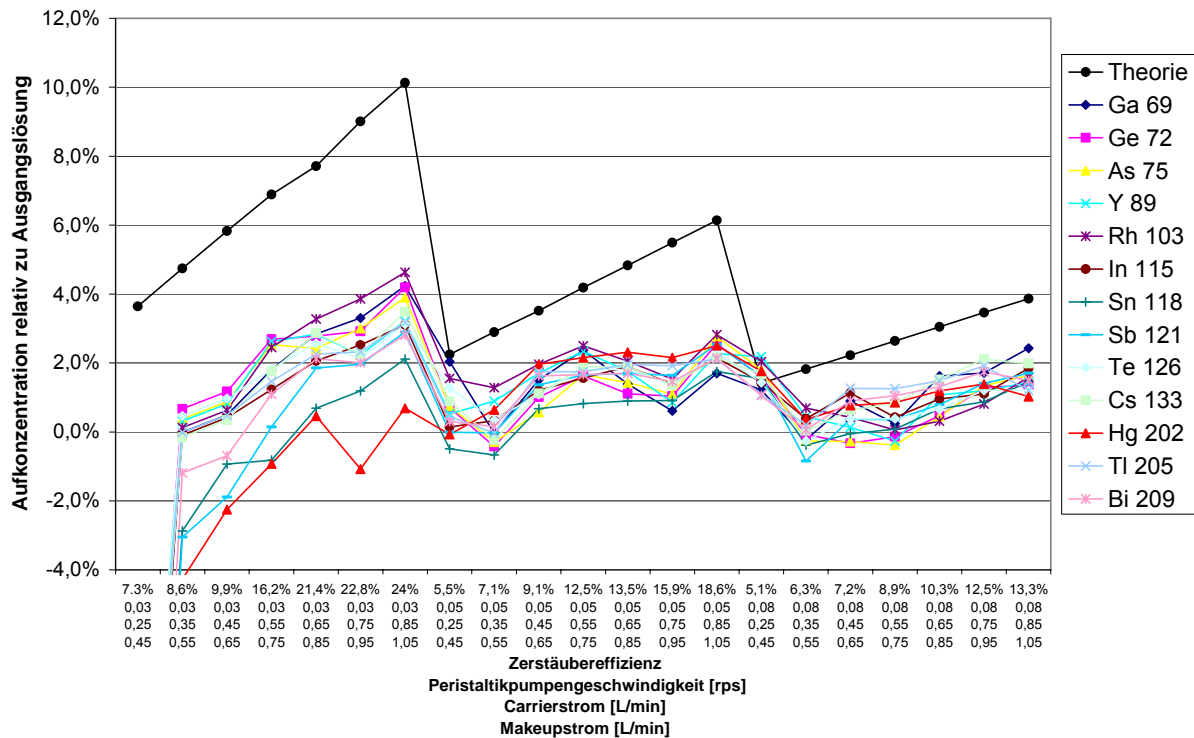


Abb. 5-5: Aufkonzentration der Lösungen aus der Drainage der Sprühkammer relativ zur Ausgangslösung bei unterschiedlichen Peristaltikpumpengeschwindigkeiten und Zerstäubergasflüssen in der Reihenfolge der Versuchsdurchführung. Die theoretische Aufkonzentration des Ablaufs wurde unter der Annahme einer vollständigen Wasserdampfsättigung des Argonstroms am Ausgang der Sprühkammer berechnet.

Im Vergleich zu der Konzentration der Ausgangslösung zeigte sich im Mittel bei fast allen Lösungen gegenüber der Ausgangslösung eine Konzentrationserhöhung. Bei dem ersten Versuch wurde eine Abkonzentration von im Mittel ca. 20% festgestellt (siehe Tab. 9-4 im Anhang). Dies ist auf die bei der geringen Peristaltikpumpengeschwindigkeit nicht ausreichende Equilibrationszeit von 5 Minuten zurückzuführen. Auch die Konzentrationserhöhung bei den jeweils ersten Experimenten mit Peristaltikpumpengeschwindigkeit von 0,05 und 0,08 rps zeigt eine Mischung mit der Drainage des vorangegangenen Experiments. Durch die Querbeflussung sind die Ergebnisse quantitativ nur eingeschränkt aussagekräftig, allerdings sind deutliche Tendenzen ableitbar.

Der Vergleich der gemessenen Aufkonzentration mit der theoretischen Aufkonzentration zeigt, dass die gemessenen Werte im Mittel bei ca. 50% der theoretisch erwarteten Werte liegen. Zwischen den Konzentrationen der untersuchten Elemente zeigen sich deutliche Unterschiede, die allerdings kein einheitliches Muster zeigen. Bei den ersten Versuchen zeigt sich bei Hg, Sn und Sb im Vergleich zu den anderen Elementen eine deutlich verlangsamte Konzentrationszunahme.

5.3.2 Bestimmung des Korrekturfaktors der IIK bei Standardeinstellungen

Zur Bestimmung des Korrekturfaktors der IIK wurde bei den in dieser Arbeit verwendeten Standardeinstellungen des Zerstäubers (Peristaltikpumpengeschwindigkeit 0,08, Carriergas 0,8 L/min, Makeupgas 0,4 L/min) eine weitere Versuchsreihe mit längeren Equilibrationszeiten und unter Verwendung von internen Standards durchgeführt. Zur Untersuchung der Verdunstung ohne Zerstäubung wurde in einem vorangehenden Experiment die Elementfraktionierung ohne Carriergasfluss untersucht. In Tab. 5-9 sind die eingesetzten Zerstäuberparameter und die gemessenen Zerstäuberflüsse angegeben.

Tab. 5-9: Zerstäubereffizienz und -fluss sowie bei maximaler Wasserdampfsättigung des Argonstroms theoretisch ableitbarer Wasserdampffluss, maximale Verdunstungsrate und Korrekturfaktor für die IIK in Abhängigkeit des eingestellten Gasflusses und der Peristaltikpumpengeschwindigkeit

Experiment	Peristaltikpumpengeschwindigkeit [rps]	Carrierfluss [L/min]	Makeupfluss [L/min]	Zerstäuberfluss [$\mu\text{g}/\text{min}$]	Zerstäubereffizienz	Fluss Plasma [$\mu\text{g}/\text{min}$]	max. Wasserdampf- fluss [$\mu\text{g}/\text{min}$]	max. Verdunstungsrate	theor. Korrekturfaktor
Verdunstung 1	0,08	0	1,2	186	1,63%	3,0	6,3	3,4%	-106,4%
Verdunstung 2	0,08	0	1,2	185	1,98%	3,7	6,3	3,4%	-70,6%
Zerstäubung 1	0,08	0,8	0,4	185	12,33%	22,8	6,3	3,4%	72,5%
Zerstäubung 2	0,08	0,8	0,4	185	12,26%	22,6	6,3	3,4%	72,4%
Zerstäubung 3	0,08	0,8	0,4	184	11,65%	21,5	6,3	3,4%	70,9%
Zerstäubung 4	0,08	0,8	0,4	185	12,34%	22,8	6,3	3,4%	72,5%
Zerstäubung 5	0,08	0,8	0,4	184	11,35%	20,9	6,3	3,4%	70,1%
Mittelwert Zerstäubung				184	11,99%	22,1	6,3	3,4%	71,7%
abs. Stabw.				0,2	0,45%	0,9	0,0	0,004%	1,13%
rel. Stabw.				0,12%	3,78%	3,89%	0,00%	0,12%	1,57%

Bei den Versuchen ohne Carriergasfluss ist die Gewichts Differenz auf Verdunstung zurückzuführen, da bei diesen Einstellungen keine Aerosolbildung stattfindet. Gegenüber dem maximal möglichen Wasserdampf Fluss wird eine Wasserdampfsättigung von ca. 50%-60% erreicht.

Bei den Versuchen mit Carrier- und Makeupgas liegt die mittlere Zerstäubereffizienz mit 11,99% deutlich über den bei vergleichbaren Einstellungen ermittelten Werten in der vorangegangenen Versuchsreihe, da ein Peristaltikpumpenschlauch mit einem geringeren Innendurchmesser verwendet wurde. Die relative Standardabweichung liegt mit 3,78% wegen der kurzen Sammelzeit von 30 min über den bei der Interaggregatkalibration erreichbaren Werten. Die mittels Einzel- bzw. Summenwä-

gung der Zu- und Ablaufgefäße bestimmten Flussraten zeigten keine signifikanten Unterschiede (Daten nicht angegeben).

In Tab. 5-10 sind die Mittelwerte und relativen Standardabweichungen der Konzentrationen der im Ablauf aufgefangenen Lösungen angegeben, die auf die Konzentrationen der Ausgangslösung normiert wurden.

Tab. 5-10: Mittelwerte und relative Standardabweichungen der Konzentrationen der im Ablauf aufgefangenen Lösungen normiert auf die Konzentrationen der Ausgangslösung. Die Mittelwerte und relativen Standardabweichungen wurden aus $n=2$ (Verdunstung) bzw. $n=5$ (Zerstäubung) Ansätzen ermittelt, die jeweils doppelt bestimmt wurden.

	^{69}Ga	^{72}Ge	^{75}As	^{77}Se	^{89}Y	^{103}Rh	^{118}Sn
Verdunstung	101,16%	101,16%	101,15%	101,33%	101,22%	98,32%	99,42%
rel. Stabw.	0,42%	0,41%	0,28%	0,38%	0,32%	0,10%	0,27%
Zerstäubung	101,94%	101,57%	101,91%	101,82%	101,91%	99,03%	100,34%
rel. Stabw.	0,32%	0,29%	0,20%	0,40%	0,20%	0,25%	0,18%

Tab. 5-10 (fortgesetzt)

	^{121}Sb	^{126}Te	^{133}Cs	^{140}Ce	^{202}Hg	^{205}Tl	^{209}Bi
Verdunstung	99,99%	100,76%	100,79%	100,93%	100,38%	101,31%	100,87%
rel. Stabw.	0,27%	0,32%	0,22%	0,29%	0,30%	0,29%	0,28%
Zerstäubung	100,93%	101,87%	101,59%	101,67%	101,61%	101,91%	101,62%
rel. Stabw.	0,27%	0,35%	0,41%	0,37%	0,34%	0,28%	0,23%

Durch Verwendung von internen Standards und Normierung auf die jeweils vorangehende sowie nachfolgende Messung der Ausgangslösung zeigen die Einzelmessungen der Drainagelösungen Standardabweichungen von lediglich 0,2 bis 0,4%.

Sowohl bei Verdunstung als auch Zerstäubung zeigte sich ein gut vergleichbares Muster der Elementabhängigkeit der Aufkonzentration, wobei die mittlere Aufkonzentration bei Zerstäubung nur leicht höher ist. Im Vergleich der Elemente untereinander liegen die Konzentrationen von Rh, Sn, Sb und Hg in allen drei Ansätzen unter denen der anderen Elemente, bei denen die Aufkonzentration zwischen 1,5 und 2% liegt.

5.3.3 Bestimmung des Korrekturfaktors der IK bei unterschiedlichen Zerstäuberparametern

Da die erste Versuchsreihe zur Untersuchung der Abhängigkeit der Aufkonzentration von Zerstäuberparametern experimentelle Schwächen aufwies, wurde die Reihe mit längeren Equilibrationszeiten und unter Verwendung von internen Standards wiederholt. Da die Bestimmung des Korrekturfaktors durch Adsorption im Probeauf-

gabesystem verfälscht wird, wurde die Multielementlösung insbesondere um Alkali- und Erdalkalielemente erweitert. In Tab. 5-11 sind die eingesetzten Zerstäuberparameter und die gemessenen Zerstäuberflüsse angegeben.

Tab. 5-11: Zerstäubereffizienz und -fluss sowie bei maximaler Wasserdampfsättigung des Argonstroms theoretisch ableitbarer Wasserdampffluss, maximale Verdunstungsrate und Korrekturfaktor für die IIK in Abhängigkeit des eingestellten Gasflusses und der Peristaltikpumpengeschwindigkeit

Peristaltikpumpengeschwindigkeit [rps]	Carrierfluss [L/min]	Makeupfluss [L/min]	Zerstäuberfluss [$\mu\text{g}/\text{min}$]	Zerstäubereffizienz	Fluss Plasma [$\mu\text{g}/\text{min}$]	max. Wasserdampf- fluss [$\mu\text{g}/\text{min}$]	max. Verdunstungsrate	theor. Korrekturfaktor
0,03	0,6	0,2	68	12,20%	8,3	4,2	6,1%	49,7%
0,05	0,6	0,2	111	8,45%	9,4	4,2	3,7%	55,7%
0,08	0,6	0,2	171	6,47%	11,0	4,2	2,4%	62,2%
0,03	0,8	0,4	66	18,95%	12,5	6,3	9,5%	50,0%
0,05	0,8	0,4	112	14,88%	16,6	6,3	5,6%	62,3%
0,08	0,8	0,4	178	11,80%	21,0	6,3	3,5%	70,2%
0,03	1,0	0,6	67	24,54%	16,4	8,3	12,5%	49,1%
0,05	1,0	0,6	111	19,59%	21,8	8,3	7,5%	61,7%
0,08	1,0	0,6	175	14,97%	26,2	8,3	4,8%	68,1%
0,08	1,2	0	176	2,40%	4,2	6,3	3,6%	-48,1%

Die Zerstäubereffizienzen zeigen gegenüber der ersten Messreihe eine gut vergleichbare Abhängigkeit von den Zerstäuberparametern, die Werte liegen aufgrund des Peristaltikpumpenschlauchs mit geringerem Innendurchmesser höher.

Zur Berechnung der Aufkonzentration der Drainagelösungen im Bezug zur Ausgangslösung wurden unterschiedliche Normierungsverfahren eingesetzt und die mittleren Standardabweichungen verglichen (Tab. 5-12).

Tab. 5-12: Mittelwert der Standardabweichung der Dreifachbestimmung der Aufkonzentration aller untersuchten Elemente in den Drainagelösungen ($n=20 \times 9=180$) bei unterschiedlichen Normierungsmethoden

Normierungsmethode	mittlere Standardabweichung
ohne	2,79%
Normierung auf die beiden zeitlich nächsten Referenzmessungen	0,90%
Normierung auf interne Standards	0,64%
Kombination beider Verfahren	0,31%

Da an diesem Messtag die Signalintensität des ICP-MS über den Tag gleichmäßig um insgesamt 10% abgesunken ist, liegt die mittlere Standardabweichung der randomisiert durchgeführten Einzelmessungen ohne Normierung bei 2,79%. Sowohl durch die Verwendung interner Standards als auch durch Normierung auf die jeweils vorangehende sowie nachfolgende Messung der Ausgangslösung kann dieser Wert deutlich gesenkt werden. Durch Kombination beider Verfahren kann eine mittlere Standardabweichung von im Mittel 0,31% erreicht werden.

In Abb. 5-6 wurde die Aufkonzentration der Drainagelösungen gegenüber der Ausgangslösung zusammen mit der theoretischen Aufkonzentration des Ablaufs in der Reihenfolge der Versuchsdurchführung aufgetragen (Werte und Standardabweichung siehe Tab. 9-5 im Anhang).

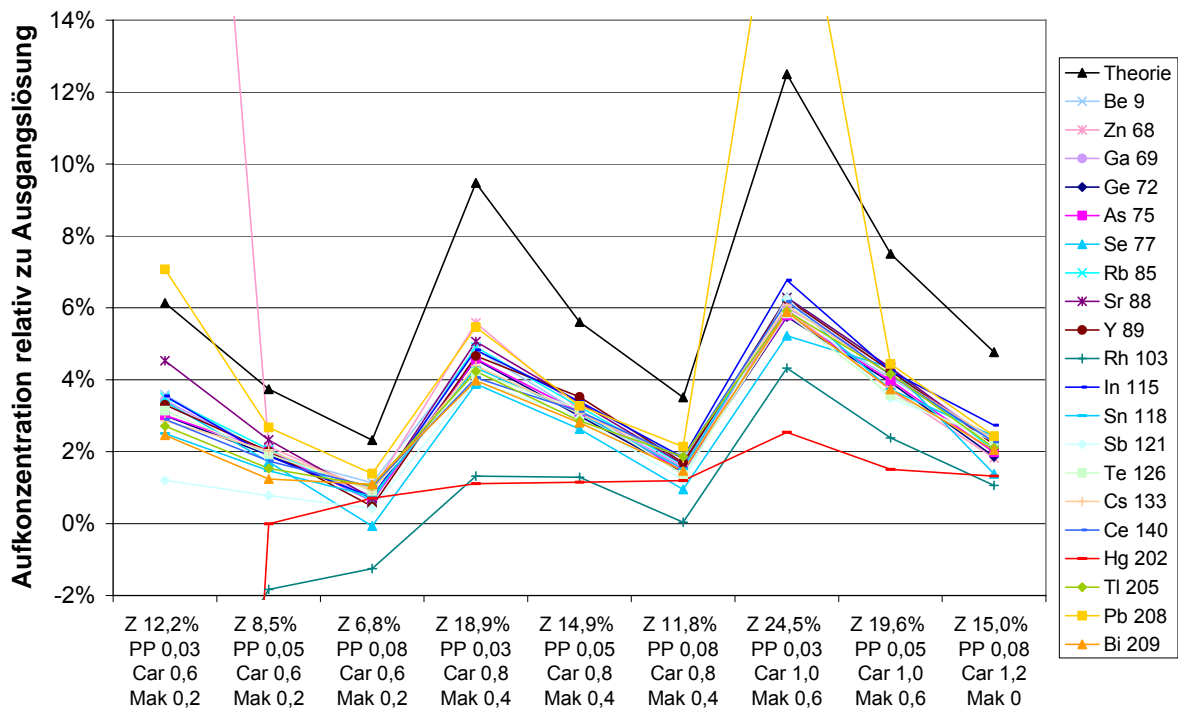


Abb. 5-6: Aufkonzentration der Lösungen aus dem Ablauf der Sprühkammer relativ zur Ausgangslösung bei unterschiedlichen Peristaltikpumpegeschwindigkeiten und Zerstäubergasflüssen in der Reihenfolge der Versuchsdurchführung (Abkürzungen siehe Abb. 5-5). Die theoretische Aufkonzentration des Ablaufs wurde unter der Annahme einer vollständigen Wasserdampfsättigung des Argonstroms am Ausgang der Sprühkammer berechnet.

Wie bei den ersten beiden Messreihen liegt die Aufkonzentration im Mittel bei ca. 50% des theoretischen Wertes. Durch die gegenüber der ersten Messreihe verlängerte Einwaschzeit wird dies auch bei dem zuerst durchgeführten Experiment erreicht, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die Querverbeeinflussung der einzelnen Experimente in dieser Messreihe vernachlässigbar ist.

Die überwiegende Mehrzahl der in der Multielementlösung vorliegenden Metall(oid)e zeigt eine Abweichung vom Mittelwert von unter 1%. Die Hg- und Rh-Konzentrationen liegen in der gesamten Messreihe deutlich unter den Konzentrationen der anderen Elemente. Bei Pb, Zn und Sr tritt bei dem ersten Experiment ein Überbefund auf, der bei Pb noch einmal später auftritt. Dieser Überbefund wird vermutlich durch Auswaschung aus der Sprühkammer verursacht, da diese Elemente auch zum Messbeginn beim Spülen der Sprühkammer mit einer 0,65% HNO_3 -Lösung nachgewiesen wurden (siehe Tab. 9-6 im Anhang). Die Höhe des Überbefundes liegt überraschenderweise über den beim Spülen nachgewiesenen Konzentrationen. Dies deutet auf eine Mobilisierung dieser Elemente durch die Multielementlösung hin, die entweder die Metallionen selbst oder durch die in den Stammlösungen gelösten Gegenionen verursacht werden kann.

Im Anschluss an die Zerstäubung des Multielementstandards wurde mit Hilfe verschiedener Spüllösungen das Auswaschverhalten der Metall(oid)e untersucht (Abb. 5-7).

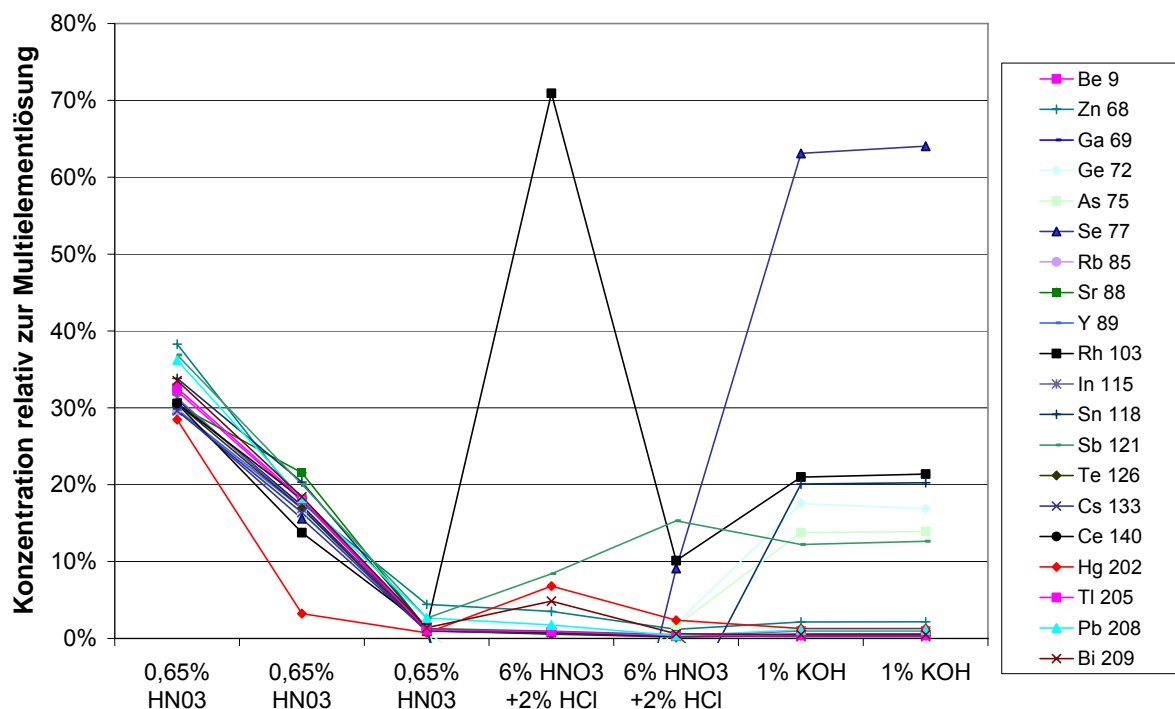


Abb. 5-7: Konzentration der Drainagelösungen nach sukzessiver Zugabe unterschiedlicher Spüllösungen relativ zur Konzentration der Multielementlösung

Zu Beginn des Spülens zeigt sich bei allen Elementen eine gleichmäßig hohe Konzentration, die durch das im Probeaufgabesystem vorliegende Volumen der Multielementlösung verursacht wird. Aus der Gesamtmenge der eluierten Metall(oid)e lässt sich ableiten, dass ein Gesamtvolumen von ca. 700 μL in der Sprühkammer

sowie in der Zu- und Ableitung vorhanden war. Obwohl im ersten Spülvorgang bereits das Doppelte dieses Volumens ausgetauscht wurde, wurden in der zweiten Drainagelösung noch erhebliche Mengen an Metall(oid)en nachgewiesen. Dies lässt darauf schließen, dass ein Teil der Flüssigkeit in der Sprühkammer deutlich langsamer ausgetauscht wird. Die Ursache hierfür liegt vermutlich darin, dass die Kappe der Sprühkammer aus PFA hergestellt ist und daher die Flüssigkeit nicht gleichmäßig abläuft. Die im Vergleich geringere Konzentration von Hg deutet auf eine schnelle Adsorption im Probeaufgabesystem hin. Aufgrund der geringen Konzentration in der dritten 0,65% HNO_3 -Lösung kann davon ausgegangen werden, dass das Flüssigkeitsvolumen nach dem zweiten Spülvorgang fast vollständig ausgetauscht wurde.

Bei den darauf folgenden Spülvorgängen mit Lösungen, die 6% HNO_3 und 2% HCl bzw. 1% KOH enthielten, wurden elementabhängig Konzentrationen von bis zu 70% der Konzentrationen der Multielementlösung detektiert. Dies zeigt, dass diese Elemente in den vorangegangenen Experimenten mit der Multielementlösung an der Oberfläche der Sprühkammer sowie in den Schläuchen adsorbiert wurden.

Zur Überprüfung, ob eine Volatilisierung von Metall(oid)en in der Sprühkammer stattfindet, wurde der Carriergasstrom auf Null reduziert, so dass keine Aerosole mehr gebildet werden (Abb. 5-8).

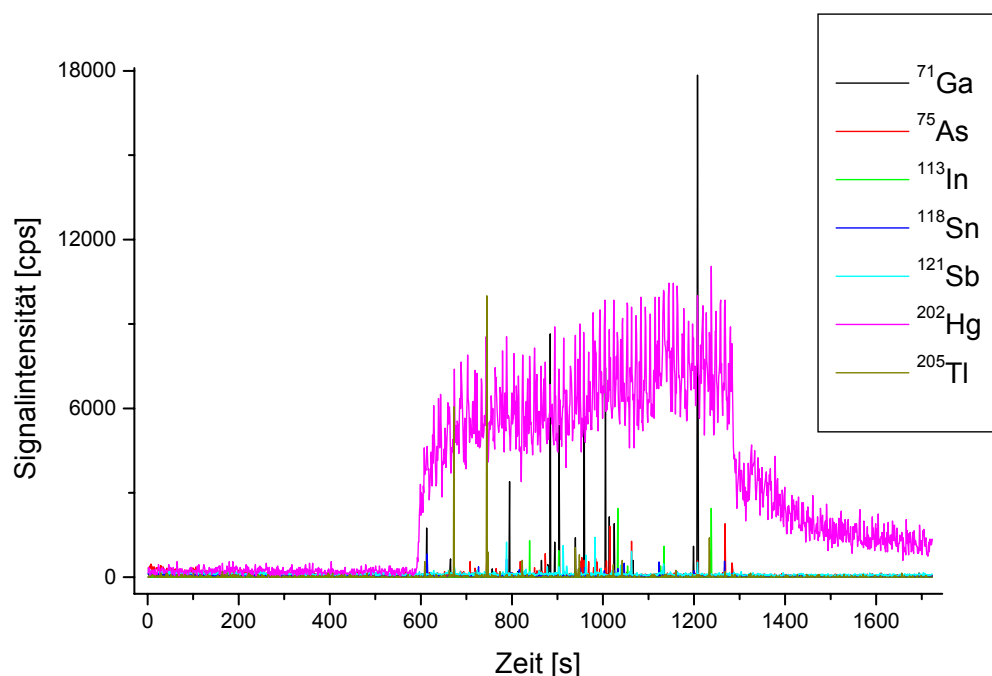


Abb. 5-8: Signalintensität einer Blindwertlösung sowie einer Multielementlösung mit einer Elementkonzentration von 1 bzw. 10 mg/L (siehe 4.3.3) bei einem Carriergasstrom von 0 L/min, einem Makeupgasstrom von 1,2 L/min sowie einer Peristaltikpumpengeschwindigkeit von 0,08 rps. Im Zeitraum zwischen 550 s und 1250 s wurde die Multielementlösung aspiriert, davor und danach die Blindwertlösung.

Unter diesen Bedingungen zeigten sich bei einer Multielementlösung mit einer Elementkonzentration von 1-10 mg/L mit Ausnahme von Hg lediglich einzelne und kurze Signale, sog. Spikes. Diese sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass beim Abreißen von Tropfen vom Zerstäuber Aerosole gebildet werden können, die vom Makeupgas in das Plasma transportiert werden. Für Hg zeigt sich hingegen ein deutlicher Anstieg der mittleren Signalhöhe, die ca. um Faktor 500 unter der Signalhöhe bei Zerstäubung unter Standardbedingungen liegt.

5.3.4 Quantifizierung eines gasförmigen Arsinstandards

Zur Überprüfung des Korrekturfaktors der IIC wurde ein Arsinstandard mit bekannter Konzentration mittels IIC quantifiziert. Zuerst wurde hierfür der relative Standardfaktor bei unterschiedlichen Helium-Flussmengen ermittelt (Tab. 5-13).

Tab. 5-13: Signalintensität für eine über den Zerstäuber in das Plasma eingebrachte Lösung mit 100 µg/L As und 10 µg/L Ga in Abhängigkeit der Heliumflussrate in der Reihenfolge der Versuchsdurchführung. Der Arsenmassenfluss wurde über Zerstäuberfluss und -effizienz unter Einbeziehung des Korrekturfaktors von 0,85 berechnet. Das ^{75}As -Signal wurde um das Signal des Blindwerts (1825 cps) korrigiert. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen von jeweils ca. 30 Datenpunkten.

ml He /min	ng As/s	^{75}As [cps]	rel. Stabw.	^{69}Ga [cps]	rel. Stabw.	RSF $^{75}\text{As}/^{69}\text{Ga}$
0	0,031	239.598	3,0%	140.067	2,7%	17,1%
7	0,031	241.684	2,6%	141.647	2,4%	17,1%
14	0,031	243.787	2,4%	142.793	2,6%	17,1%
26	0,031	247.112	2,1%	144.904	2,5%	17,1%
38	0,031	251.667	2,0%	146.555	2,0%	17,2%
52	0,031	254.440	2,7%	147.814	2,3%	17,2%
70	0,031	259.971	2,6%	151.023	2,1%	17,2%
94	0,031	267.110	2,7%	154.393	2,4%	17,3%

Anschließend wurde der Arsinstandard zusammen mit einer internen Standardlösung mit 10 µg/L Ga bei unterschiedlichen Flussgeschwindigkeiten analysiert (Tab. 5-14). Sowohl bei Arsen als auch Gallium zeigt sich eine Zunahme der Sensitivität um ca. 10% durch den Anstieg der Heliumflussrate, der relative Standardfaktor steigt um 1,1% an.

Tab. 5-14: Signalintensität, über IIC berechneter Massenfluss und Wiederfindungsrate eines gasförmigen AsH₃-Standards bei unterschiedlichen Massenflüssen in Reihenfolge der Versuchsdurchführung. Zur Nullwertkorrektur des ⁷⁵As-Signals wurde das Signal bei 0 ng As/s verwendet. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen von jeweils ca. 60 Datenpunkten.

mL He /min	ng As/s	⁷⁵ As [cps]	rel. Stabw.	⁶⁹ Ga [cps]	rel. Stabw.	IIC ng As/s	Wiederfindung
52	3,00	26.566.085	1,3%	147.174	2,7%	3,20	106,7%
0	0,00	184.207	6,2%	134.148	4,6%	0,00	-
7	0,42	3.508.275	1,7%	137.156	3,2%	0,44	104,3%
16	0,91	8.004.191	1,3%	140.132	2,5%	1,00	110,8%
26	1,50	13.211.102	1,9%	142.153	2,9%	1,65	109,8%
38	2,18	19.714.393	1,3%	145.202	2,5%	2,41	110,2%
52	3,00	28.048.930	1,3%	148.109	2,6%	3,36	112,0%
71	3,89	37.129.825	1,4%	152.765	2,9%	4,32	110,9%
94	5,35	51.885.720	1,4%	156.655	2,8%	5,86	109,5%
71	4,06	36.581.105	1,3%	150.866	2,7%	4,31	106,0%
54	3,09	28.584.913	1,2%	150.598	2,6%	3,37	108,9%
38	2,18	19.953.643	1,7%	145.954	3,5%	2,42	111,0%
26	1,49	12.568.259	1,7%	145.856	3,0%	1,53	102,7%
16	0,92	8.346.177	1,6%	143.886	2,6%	1,02	110,9%
7	0,43	3.840.069	1,8%	140.823	3,5%	0,47	109,0%
52	3,00	26.401.554	1,7%	149.420	2,8%	3,13	104,4%

Nach der ersten Analyse des Arsinstandards zeigte sich eine Erhöhung des Nullsignals für ⁷⁵As um zwei Größenordnungen, die auf Desorption von an den Leitungen bzw. in dem ICP-MS adsorbiertem Arsen zurückzuführen ist. Die vergleichsweise hohen relativen Standardabweichungen werden durch die kurzen Akquisitionszeiten verursacht, nach Glättung (n=10) sinkt die relative Standardabweichung auf unter 1%.

In Abb. 5-9 wurde die Wiederfindung gegen den eingesetzten Massenfluss aufgetragen.

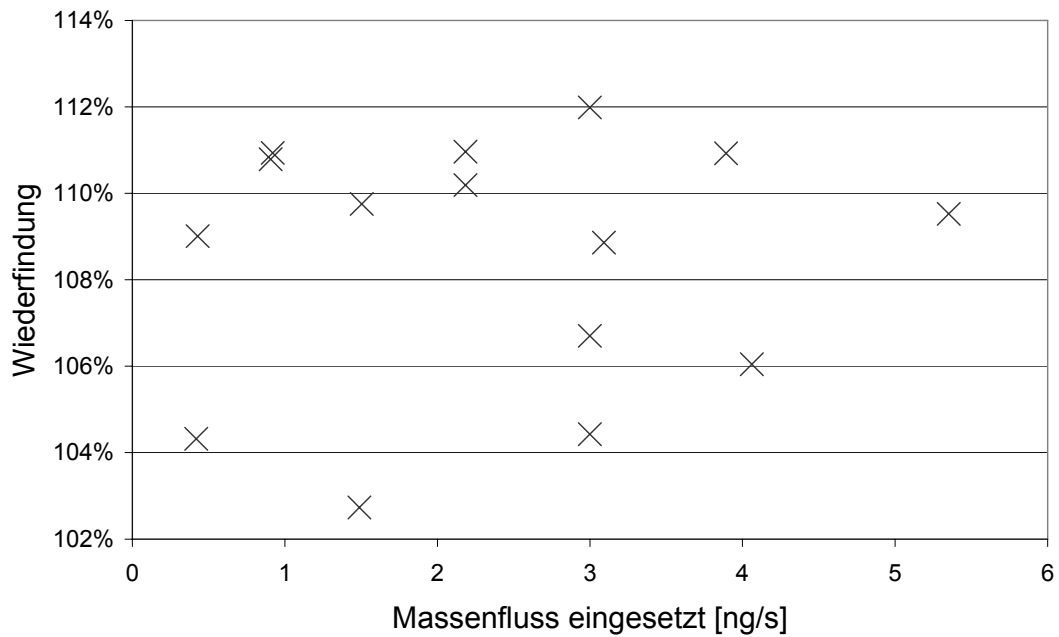


Abb. 5-9: Über IIK bestimmte Wiederfindung aufgetragen gegen den eingesetzten Massenfluss

Die über IIK bestimmte Wiederfindung lag im Mittel bei 108,5% des zertifizierten Wertes mit einer hohen Standardabweichung von 2,7%. Eine Abhängigkeit der relativen Wiederfindung vom Massenfluss oder von der Reihenfolge der Versuchsdurchführung ist nicht zu erkennen. In Abb. 5-10 wurden die eingesetzten und über IIK bestimmten Massenflüsse gegeneinander aufgetragen.

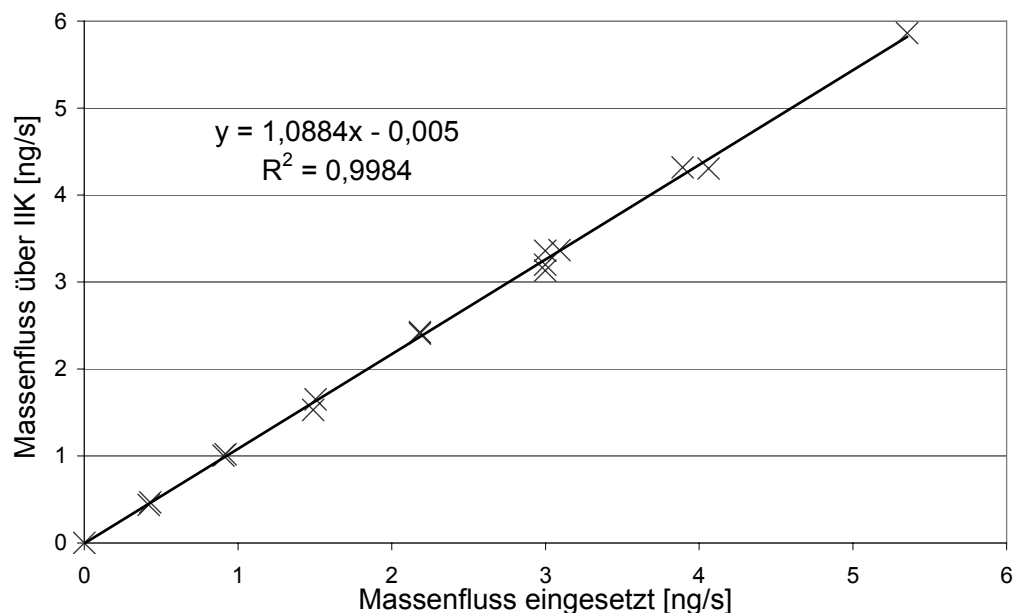


Abb. 5-10: Über IIK bestimmter Massenfluss aufgetragen gegen den eingesetzten Massenfluss. Zusätzlich angegeben ist die Funktion sowie das Bestimmtheitsmaß der Ausgleichsgerade.

Trotz der deutlichen Streuung zeigt die Ausgleichsgerade ein Bestimmtheitsmaß von 0,9984.

5.4 Untersuchung volatiler metall(oid)organischer Verbindungen in der Gasphase einer Deponie

Bei einer Deponie mit aktiver Gasfassung wurde das aus dem gesamten gefassten Teil der Deponie abgesaugte Gas auf metall(oid)organische Verbindungen untersucht. Das beprobte Deponiegas hatte eine Temperatur von 42°C, einen Methangehalt von 54,0% und einen CO₂-Gehalt von 35,8% (Angaben des Betreibers). Die volatilen metall(oid)organischen Verbindungen wurden bei -80°C kryogesammelt. In Tab. 5-15 sind die Mittelwerte und Standardabweichungen von vier Messungen angegeben, über den mittleren Volumenstrom der Anlage (900-1000 m³/h, Angaben des Betreibers) kann der jährliche Massenfluss abgeschätzt werden.

Tab. 5-15: Konzentrationen metall(oid)organischer Verbindungen in der Gasphase einer Deponie sowie jährlicher Massenfluss bei einem mittleren Volumenstrom von 950 m³/h. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen einer Vierfachbestimmung der Elementkonzentration.

Spezies	Konzentration [µg/m ³]	rel. Stabw.	Massenfluss pro Stunde [mg/h]	Jährlicher Mas- senfluss [g/a]
(CH ₃) ₃ As	14,9	34%	14,2	124,3
(CH ₃) ₄ Sn	12,8	34%	12,2	106,9
(CH ₃) ₃ Sb	38,0	27%	36,1	316,5
(CH ₃) ₂ Te	0,35	59%	0,33	2,90
(CH ₃) ₃ Bi	0,007	44%	0,006	0,057

In der Gasphase der Deponie wurden hohe Konzentrationen permethylierter As-, Sn-, Sb- und Te- Verbindungen nachgewiesen, Trimethylbismut wurde hingegen nur in geringen Mengen detektiert. Aufgrund des hohen Abgasvolumenstroms ergibt sich ein jährlicher Massenfluss von Arsen, Zinn und Antimon von über 100 g/a.

5.5 Untersuchung metall(oid)organischer Verbindungen in einer Altablagerung und einem Altstandort

In Zusammenarbeit mit dem Landesumweltamt von Nordrhein-Westfalen wurden Bodenproben einer Altablagerung und eines Altstandortes mittels Hydridgenerierung auf metall(oid)organische Spezies hin untersucht. Die Proben 1-7 stammen aus einer Altablagerung, die in einem öffentlichen Park liegt. Auf der Altablagerung wird eine Bodenluftsanierung durchgeführt, die zum Zeitpunkt der Probennahme abgeschaltet war. Auf dem Altstandort (Proben 8-20) wird heute eine Tankstelle betrieben. Angaben über in der Altablagerung abgelagerte Stoffe sowie über die frühere Nutzung des

Altstandortes waren nicht verfügbar. Die Beprobung wurde mit Hilfe einer Rammkernsondierung durchgeführt (Tab. 5-16).

Tab. 5-16: Probenbeschreibung Altablagerung (Proben 1-5) und Altstandort (Proben 6-8). Die Nummerierung der Proben wurde entsprechend der Probenahmestelle, der Buchstabe entsprechend der Tiefe der Rammkernsondierung vergeben. Skelett- und Trockenanteil der Bodenproben sind bezogen auf die Feinfraktion, bei Proben ohne Angabe war keine ausreichende Probenmenge zur Trockengewichtsbestimmung vorhanden.

lfd. Nr.	Probenahmestelle	Beschreibung Probenahmeort	Beprobungstiefe [m]	Probenbeschreibung	Trockenanteil [%]
1	1	westlicher Rand der Altablagerung	1,8 – 1,9	schwarzes, körniges Material, z.T. faserig teerhaltig	49,8%
2	2a	an der westlichen Weggabelung	1,8 – 1,9	schwarzes, körniges Material, schlackenartig	50,5%
3	2b	an der westlichen Weggabelung	2,8 – 2,9	schwarzes, körniges Material, schlackenartig	51,3%
4	3a	k.A.	1,8 – 1,9	schwarzes, körniges Material, schlackenartig	49,7%
5	3b	k.A.	2,8 – 2,9	schwarzes, körniges Material, schlackenartig	49,8%
6	4	k.A.	0,8 – 0,9	braunes, körniges Material	50,6%
7	5	östlicher Rand der AA	1,8 – 1,9	Bauschutt mit großem Anteil Ziegelbruch, rot, schwarz, braun	51,4%
8	6a	westlicher Rand des Altstandortes	0,6 – 0,8	sandig, körnig mit Bauschuttanteil	k.A.
9	6b	westlicher Rand des Altstandortes	1,4 – 1,6	sandig, körnig mit Bauschuttanteil	k.A.
10	6c	westlicher Rand des Altstandortes	k.A.	sandig, körnig, nass	k.A.
11	7a	Mittelstreifen mit abgestellten Fahrzeugen	0,6 – 0,8	sandig, körnig mit Bauschuttanteil	51,5%
12	7b	Mittelstreifen mit abgestellten Fahrzeugen	1,4 – 1,6	sandig, körnig mit Bauschuttanteil	k.A.
13	8a	Mittelstreifen mit abgestellten Fahrzeugen	k.A.	schwarzes, körniges Material, schlackenartig, Geruch nach Mineralöl	k.A.
14	8b	Mittelstreifen mit abgestellten Fahrzeugen	k.A.	schwarzes, körniges Material, schlackenartig, Geruch nach Mineralöl	51,0%
15	8c	Mittelstreifen mit abgestellten Fahrzeugen	0,3 – 0,4	sandig, körnig mit Bauschuttanteil	51,3%
16	8d	Mittelstreifen mit abgestellten Fahrzeugen	0,8 – 0,9	sandig, körnig mit Bauschuttanteil	51,3%
17	8e	Mittelstreifen mit abgestellten Fahrzeugen	1,1 – 1,2	sandig, körnig mit Bauschuttanteil	51,4%
18	8f	Mittelstreifen mit abgestellten Fahrzeugen	1,4 – 1,6	sandig, körnig mit Bauschuttanteil	51,2%
19	8g	Mittelstreifen mit abgestellten Fahrzeugen	1,6 – 1,8	sandig, körnig mit Bauschuttanteil	49,8%
20	8h	Mittelstreifen mit abgestellten Fahrzeugen	1,8 – 2,0	sandig, körnig	49,7%

Die mit Hilfe der pH-Gradient-Hydridgenerierung-GC-ICP-MS gemessenen Konzentrationen metall(oid)organischer Verbindungen sind in Abb. 5-11 bis Abb. 5-13 angegeben; die Einzelwerte sind in Tab. 9-7 im Anhang wiedergegeben.

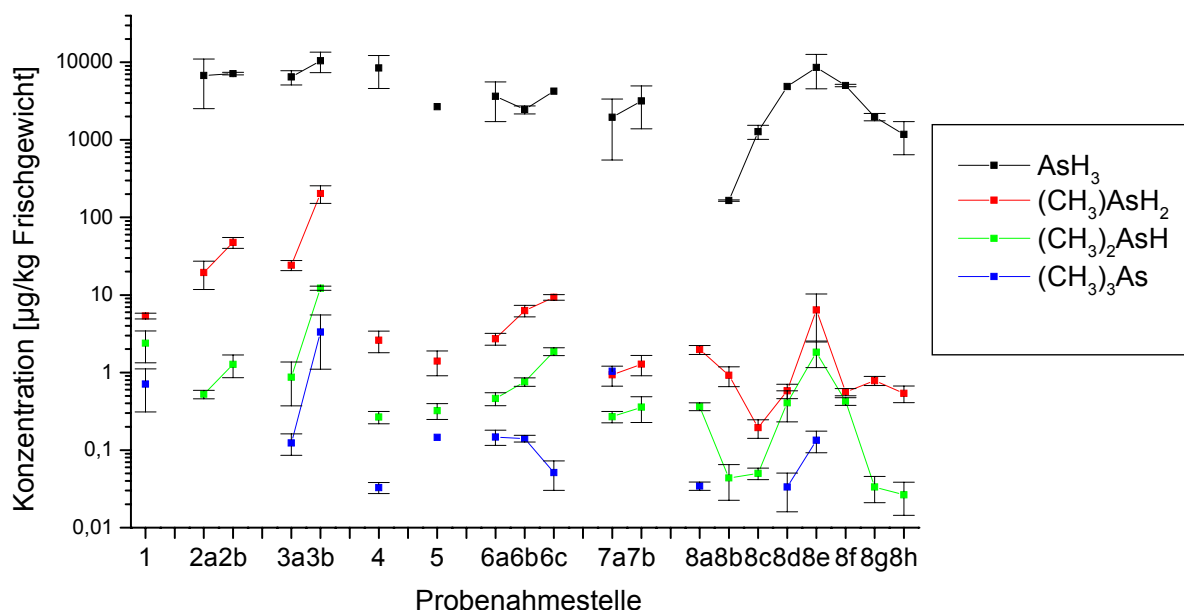


Abb. 5-11: Konzentrationen methylierter Arsenverbindungen sowie hydridgenerierbarer anorganischer Arsenspezies im Feinbodenanteil einer Altablagerung (Proben 1-5) und eines Altstandorts (Proben 6-8). Die Bestimmung erfolgte über pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen von Dreifachbestimmungen der Elementkonzentration.

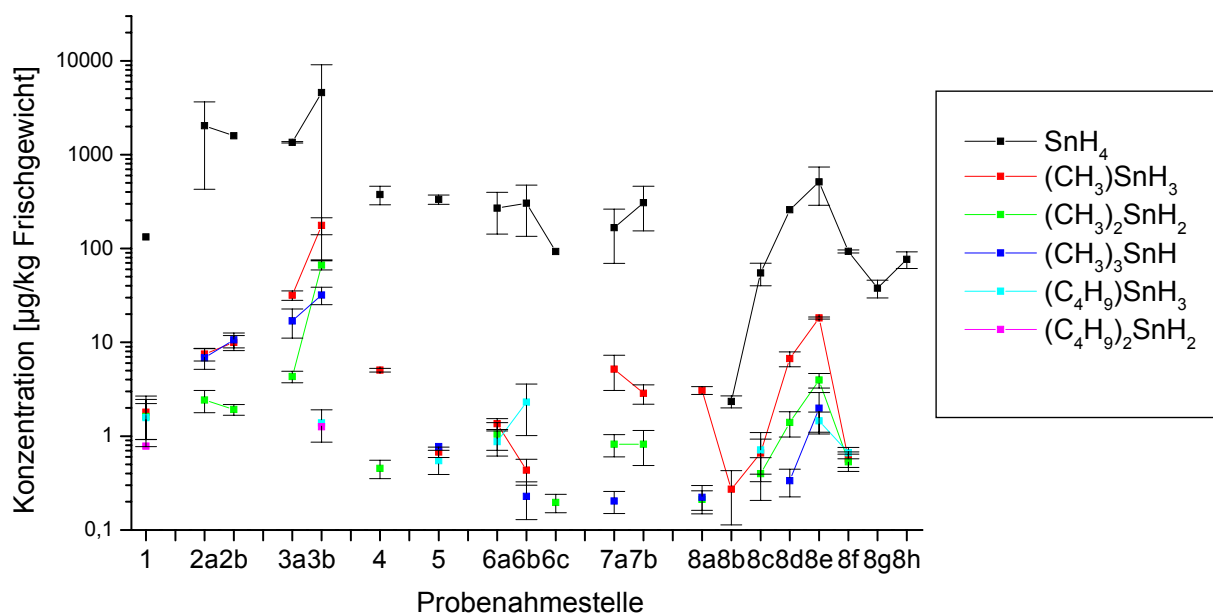


Abb. 5-12: Konzentrationen organischer Zinnspezies sowie hydridgenerierbarer anorganischer Zinnspezies im Feinbodenanteil einer Altablagerung (Proben 1-5) und eines Altstandorts (Proben 6-8). Die Bestimmung erfolgte über pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen von Dreifachbestimmungen der Elementkonzentration.

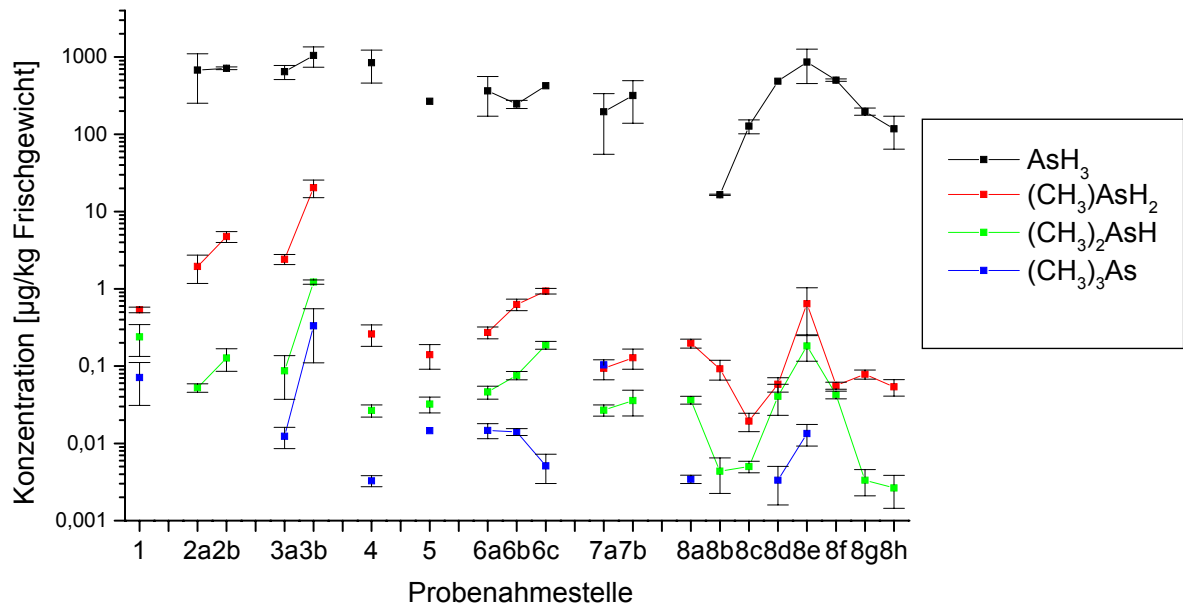


Abb. 5-13: Konzentrationen methylierter Antimonverbindungen sowie hydridgenerierbarer anorganischer Antimonspezies im Feinbodenanteil einer Altablagerung (Proben 1-5) und eines Altstandorts (Proben 6-8). Die Bestimmung erfolgte über pH-Gradient-Hydridgenerierung und PT-GC-ICP-MS. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen von Dreifachbestimmungen der Elementkonzentration.

In den Proben kommen methylierte Arsen- und Zinnverbindungen überwiegend im Bereich von 0,1 bis 10 µg/kg vor. Dieser Bereich wird bei mehreren Proben z.T. deutlich überschritten, bei Probe 5 konnten bezogen auf das Frischgewicht über 200 µg/kg arsen- und über 250 µg/kg zinnorganische Verbindungen nachgewiesen werden, bezogen auf den Trockenanteil von 49,8% entsprechend 400 bzw. 500 µg/kg. In dieser Probe wurden als einzige auch über 10 µg/kg antimonorganische Verbindungen gemessen. Bei allen drei Elementen dominieren monomethylierte Spezies. Die Konzentration methylierter Germanium- und Tellurspezies lagen unterhalb von 1 µg/kg; butylierte Zinnverbindungen wurden nur vereinzelt, organische Blei- oder Bismutverbindungen konnten nicht nachgewiesen werden.

Bei beiden Standorten zeigt der Vergleich methylierter Arsen-, Zinn- und Antimonverbindungen für Arsen- und Zinnspezies einen sehr ähnlichen, für Antimonspezies hingegen einen deutlich abweichenden Verlauf. Die aufgenommenen Tiefenprofile zeigen mit der Tiefe überwiegend eine Zunahme der Konzentration von Arsen- und Zinnspezies. Das detailliert beprobte Profil 8 weicht davon ab, da in der mit Mineralöl belasteten Oberflächenschicht relativ hohe Werte auftreten. Ab einer Tiefe von 1,6 m nehmen die Konzentrationen organischer Verbindungen sowie hydrierbarer anorganischer Spezies ab.

5.6 Untersuchung metall(oid)organischer Verbindungen in Kompost

5.6.1 Screening von Kompostierungsanlagen

Um einen Überblick über potenzielle Konzentrationen metall(oid)organischer Verbindungen in Kompostierungsanlagen zu erhalten, wurde in Zusammenarbeit mit dem Landesumweltamt von Nordrhein-Westfalen Kompost von 34 Kompostierungsanlagen mittels HG-GC-ICP-MS auf ionische Spezies hin untersucht (DIAZ-BONE *et al.* 2004). In dieser Untersuchung, die zeitlich deutlich vor der Untersuchung der Altlasten durchgeführt wurde, wurde die Methode nach GRÜTER *et al.* (2000) eingesetzt. In Abb. 5-14 sind die Mittelwerte sowie die Konzentrationsbereiche der metall(oid)organischen Verbindungen angegeben, die Messwerte der einzelnen Proben sind in Tab. 9-8 im Anhang angegeben.

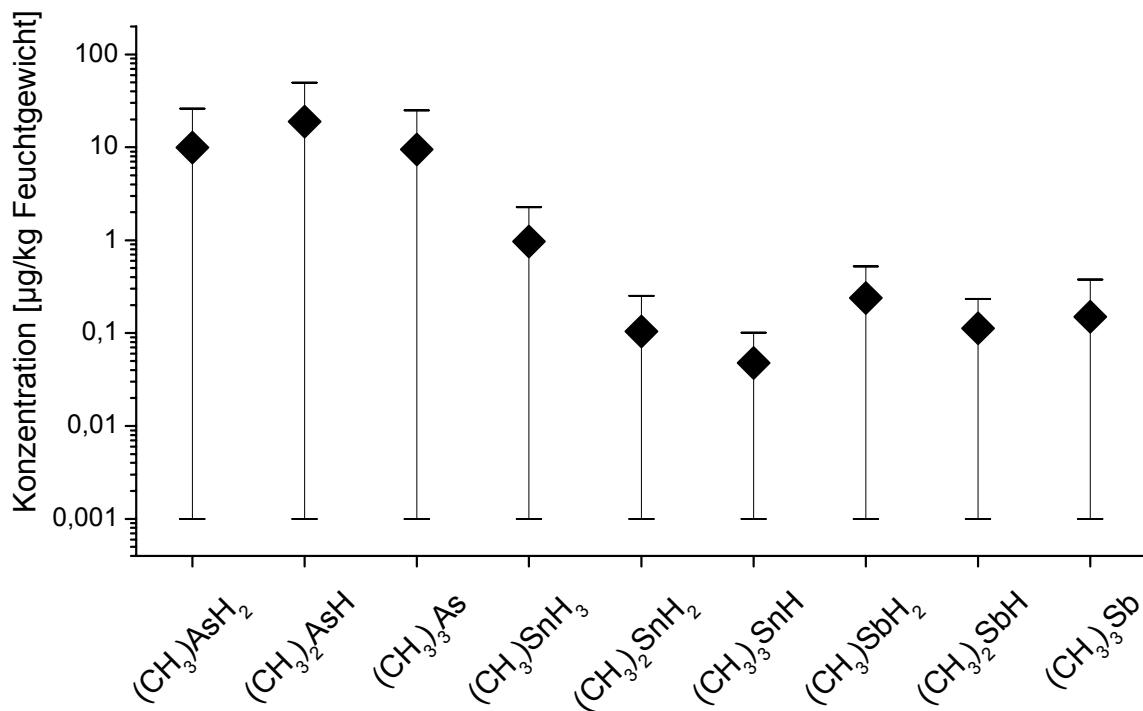


Abb. 5-14: Minimum, Mittelwert und Maximum der Konzentration metal(oid)organischer Verbindungen in Kompost aus Kompostierungsanlagen ermittelt über HG-GC-ICP-MS nach GRÜTER *et al.* (2000). Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze sind als 0,001 µg/kg angegeben.

In den Komposten wurden maximale Konzentrationen methylierter Spezies von Arsen über 100 µg/kg und über 1 µg/kg von Antimon und Zinn (bezogen auf das Trockengewicht) nachgewiesen. Bezogen auf den Gesamtgehalt wurden die höchsten Methylierungsraten bei Probe Nr. 21 erreicht (siehe Tab. 9-7 im Anhang), und lagen für Arsen bei 4%, für Antimon bei 0,9% und Zinn bei 0,3%.

Die dominierende methylierte Arsenspezies war überwiegend DMAs, allerdings zeigten sich auch Proben, die vorwiegend MMAs enthielten. Bei Zinn- und Antimon dominieren in der Regel einfach methylierte Spezies.

Methylierte Tellurspezies konnten nicht nachgewiesen werden. Da in den späteren Kompostanalysen regelmäßig Dimethyltellur nachgewiesen werden konnte, ist zu vermuten, dass diese Verbindung bei den in dieser Messreihe verwendeten pH-Bedingungen nicht analysiert werden kann.

Neben den bei einigen Proben hohen Konzentrationen ist insbesondere die große Spannweite der Konzentration von bis zu fünf Größenordnungen auffallend. Der Vergleich der Einzelergebnisse der Proben zeigt, dass die Konzentrationen der methylierten Verbindungen der verschiedenen Metall(oid)e miteinander korrelieren.

Auch in den untersuchten Prozesswässern wurden Konzentrationen von ca. 40 µg/L methylierter Arsen- und über 4 µg/L methylierter Antimonverbindungen nachgewiesen (siehe Tab. 9-8 im Anhang). Die höchsten Methylierungsraten liegen bei 35% für Arsen bzw. 29% für Antimon. Methylierte Zinnspezies konnten nicht nachgewiesen werden.

In Abb. 5-15 wurden die Proben nach aufsteigender Konzentration methylierter Arsenspezies sortiert und die vorwiegend kompostierte Abfallart kenntlich gemacht.

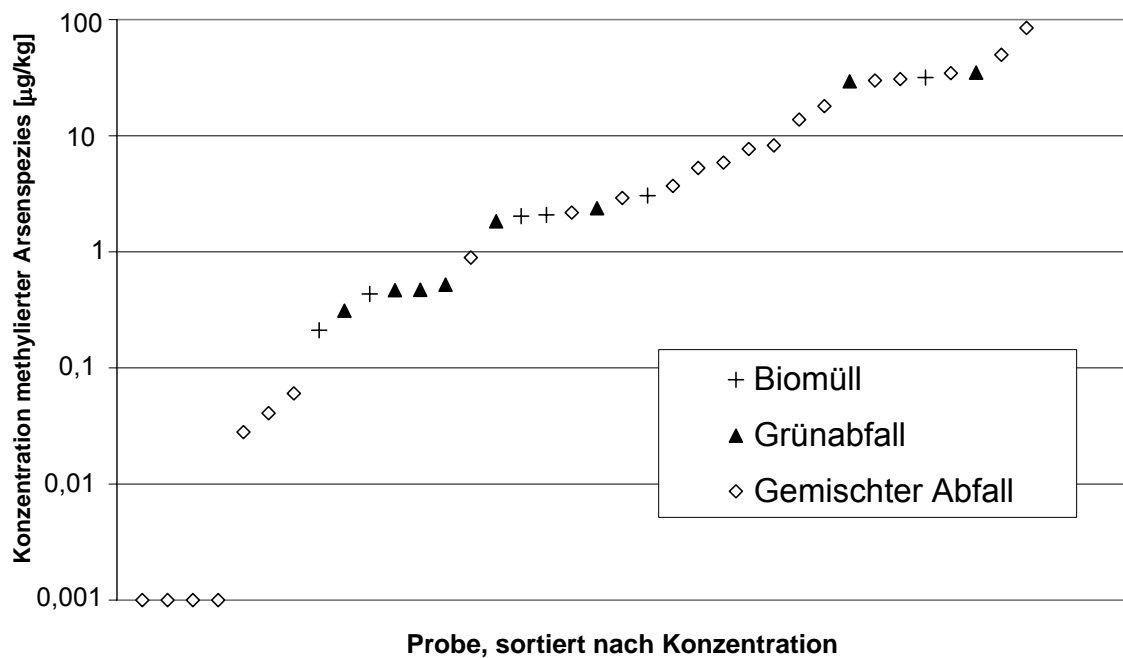


Abb. 5-15: Konzentration methylierter Arsenverbindungen in Kompost in Abhängigkeit des eingesetzten Ausgangsmaterials der Kompostierungsanlage ermittelt über HG-GC-ICP-MS nach GRÜTER (2001). Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze sind als 0,001 µg/kg angegeben.

Die Abbildung zeigt, dass zwischen der kompostierten Abfallart und der Konzentration methylierter Arsenspezies kein eindeutiger Zusammenhang besteht. Auch mit dem nach Mikrowellendruckaufschluss ermittelten Gesamtmetallgehalt konnte keine Korrelation der Konzentration methylierter Arsenspezies festgestellt werden (vgl. Tab. 9-8 im Anhang).

5.6.2 Zeitaufgelöste Untersuchung eines Kompostwerks

Um die Biomethylierung im Verlauf der Kompostierung näher zu untersuchen, wurde ein Kompostwerk detailliert beprobt (DIAZ-BONE *et al.* 2004). Das Kompostwerk verfügt über eine Kapazität von 24000 t/a und arbeitet mit einer Tafelmietenkompostierung mit mechanischer Umsetzung in einer geschlossenen Halle. Die Abmessungen der Kompostmieten betrugen ca. 40 m Länge, 3 m Breite und eine Höhe in Abhängigkeit des Alters der Kompostmieten zwischen 1,5 und 2,5 m. Die Belüftung erfolgt über eine Saugbelüftung mit anschließender Abluftreinigung über einen Biofilter. Im Anschluss an die Mietenkompostierung wurde das Material in einer separaten Halle in unbewässerten Haufwerken gelagert, und wird in Abhängigkeit der Lagerungsdauer als Frisch- bzw. als Fertigkompost verkauft.

In diesem Werk wird 10% Grünabfall und 90% Biomüll aus einem städtischen Einzugsbereich eingesetzt. Das Ausgangsmaterial wurde mittels ICP-MS auf den königswasserextrahierbaren Metall(oid)gehalt von Ge, As, Sn, Sb und Te untersucht (Tab. 5-17).

Tab. 5-17: Königswasserextrahierbarer Metall(oid)gehalt des Ausgangsmaterials

	Konzentration [µg/kg]	rel. Stabw.
Ge	713	3,7%
As	1852	4,2%
Sn	1480	1,2%
Sb	1495	1,4%
Te	7	27,5%

Im Vergleich zu den Komposten der Screeninguntersuchung (vgl. Tab. 9-8 im Anhang) liegen die Konzentrationen von Ge, As, Sn und Te im unteren bis mittleren und von Sb im oberen Bereich.

Zur Untersuchung der zeitlichen Entwicklung der Konzentration metall(oid)organischer Verbindungen wurden neben dem Ausgangsmaterial vier Kom-

postmieten aus der Heißrottephase sowie Frisch- und Fertigkompost beprobt. Das Alter der Kompostmieten wurde nach Angabe des Betreibers abgeschätzt. In Tab. 5-18 sind das Alter und relative Feuchte des Ausgangsmaterials und der untersuchten Proben angegeben.

Tab. 5-18: Alter und relative Feuchte des Ausgangsmaterials und der untersuchten Mieten

	Alter [Tage]	relative Feuchte
Ausgangsmaterial	0	59,9%
Miete 1	10	46,5%
Miete 2	20	56,7%
Miete 3	30	46,1%
Miete 4	40	45,4%
Frischkompost	50	41,4%
Fertigkompost	70	34,0%

Die Konzentration metall(oid)organischer Verbindungen wurde mittels pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS untersucht (Abb. 5-16, Einzelwerte in Tab. 5-9 im Anhang).

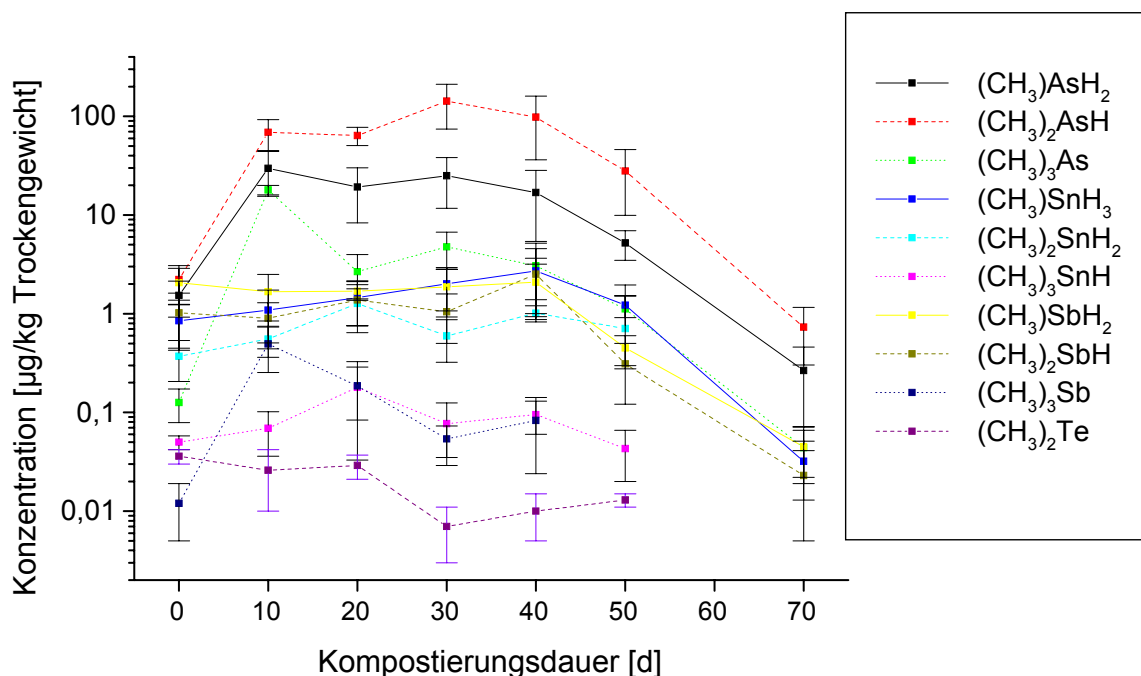


Abb. 5-16: Konzentrationen metall(oid)organischer Spezies in Kompost aus einem kommunalen Kompostwerk. Die Bestimmung erfolgte über pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS. Angegeben sind Mittelwerte und rel. Standardabweichung von Dreifachbestimmungen der Elementkonzentration.

Die Konzentrationen und die Element- und Speziesmuster während der Mietenkompostierung entsprechen den maximalen in der Screeninguntersuchung gemessenen Werten. Die höchsten Konzentrationen von über 100 µg/kg wurden bei methylierten Arsenverbindungen detektiert, wobei die dominierende Spezies Dimethylarsen ist. Darüber hinaus wurden methylierte Sn- und Sb-Spezies im Bereich von 1 µg/kg nachgewiesen. Bei diesen beiden Elementen sind die einfach methylierten Spezies am häufigsten vertreten.

Der Vergleich der unterschiedlichen Kompostierungsalter zeigt, dass die Bildung der methylierten Arsenspezies innerhalb kurzer Zeit abläuft und die Konzentrationen dann während der Mietenkompostierung auf einem hohen Niveau bleiben. Erst bei der Nachrotte nahmen die Konzentrationen der Spezies um über zwei Größenordnungen ab.

Flüchtige Organometall(oid)e in der Hallenluft und der Luft innerhalb der Kompostmieten wurden bei -80°C kryogesammelt und über GC-ICP-MS bestimmt (siehe Tab. 9-10 im Anhang). In der Gasphase der Kompostmieten konnten flüchtige Organometall(oid)e nachgewiesen werden. Allerdings zeigten die Messungen hohe Standardabweichungen, die vermutlich auf die schlechte Reproduzierbarkeit der Gasprobenahme aus den Kompostmieten zurückzuführen ist. Im Gegensatz zu der Konzentration ionischer Spezies nahm die Konzentration gasförmiger Spezies in der Gasphase der Kompostmiete mit der Kompostierungszeit deutlich zu. In der Kompostmiete mit der längsten Kompostierungszeit wurden über 500 ng/m³ TMAs nachgewiesen, aber auch TeMSn, DMSe, MMI, TMBi, TMSb und DMTe.

In der Hallenluft konnten keine metall(oid)organischen Verbindungen nachgewiesen werden, was vermutlich auf die eingesetzte Saugbelüftung und die hohe Verdünnung durch den häufigen Luftumsatz in der Halle zurückzuführen ist. Dagegen konnten in der Abluft flüchtige metall(oid)organische Verbindungen nachgewiesen werden.

5.6.3 Untersuchung der Biomethylierung in Gartenkompostern

Um die Biomethylierung von Metall(oid)en in Kompost detaillierter untersuchen zu können, wurde eine Kompostierung von Biomüll in handelsüblichen Gartenkompostern mit einem Volumen von 230 L durchgeführt (DIAZ-BONE *et al.* 2004). Gegenüber der zuvor beprobten Kompostanlage handelt es sich um ein passiv belüftetes System. Um den Versuchsansatz besser mit den industriellen Kompostierungsanlagen vergleichen zu können, wurde als Ausgangsmaterial Biomüll aus dem Kompostwerk

eingesetzt, das detailliert beprobt wurde (vgl. 5.6.2). Die Bedingungen der Kompostierung entsprechen allerdings weitestgehend den bei der Kompostierung im Haushaltsmaßstab üblichen. Die Belüftung erfolgte passiv, d.h. es wurde keine Zwangsbelüftung eingesetzt. Der Kompost stand im Kontakt zur darunter liegenden Erde und der Kompost wurde nicht regelmäßig mechanisch umgesetzt oder bewässert. Da der eingesetzte Gartenkomposter überdacht war, wurde er nicht durch Regen bewässert, die Außenwände des Komposters waren nicht speziell isoliert.

In drei parallelen Kompostansätzen wurde einerseits der Einfluss einer Metallzugabe über gelöste Salze und über einem mit Metallen hoch belasteten Boden untersucht. Als Boden wurde ein Bodenmaterial aus einem Kokereistandort (Kokerei Zollverein, Essen) ausgewählt, der von DÜSTER *et al.* (2005) auf metall(oid)organische Verbindungen untersucht worden war. Der Boden wies einen deutlichen Geruch nach organischen Lösemitteln auf. Die Metallkonzentrationen des kommunal gesammelten Biomülls sowie des Bodens wurden über ICP-MS nach Mikrowellendruckaufschluss bestimmt (Tab. 5-19).

Tab. 5-19: Gesamtmetallgehalt der Ausgangsmaterialien der Kompostansätze bestimmt über ICP-MS nach Mikrowellendruckaufschluss. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen von Dreifachbestimmungen mit Ausnahme des Bodens, der nur einfach bestimmt wurde.

µg/kg Trocken- gewicht	Biomüll	rel. Stabw.	Biomüll +Boden	rel. Stabw.	Biomüll +Boden +Spike	rel. Stabw.	Boden
Ge	676	5%	1.094	6%	1.176	8%	3.424
As	1.714	2%	8.667	15%	9.598	24%	46.803
Sn	1.291	8%	2.014	13%	2.711	18%	9.032
Sb	430	22%	2.238	13%	2.145	26%	9.801
Te	5	30%	17	35%	458	23%	75
Bi	243	3%	357	5%	948	21%	672

Die Gesamtmetallkonzentration der Ansätze mit 10 Gewichtsprozent Boden lagen z.T. deutlich über denen ohne Bodenzugabe. Die als anorganische Salze zugegebenen Mengen konnten mit Ausnahme von Germanium im Rahmen der Messunsicherheit wiedergefunden werden. Die schlechte Reproduzierbarkeit der dreifachen Mikrowellendruckaufschlüsse ist vermutlich auf die Heterogenität des Ausgangsmaterials zurückzuführen.

Die Komposter wurden drei Wochen lang wöchentlich auf ionische und gasförmige metall(oid)organische Spezies hin beprobt. Bei jeder Probenahme wurden Temperatur und relative Feuchte bestimmt (Tab. 5-20).

Tab. 5-20: Relative Feuchte und Temperatur der Kompostansätze

	Kompost A		Kompost B		Kompost C	
	Biomüll		Biomüll+Boden		Biomüll+Boden+Spike	
	rel. Feuchte	Temperatur [°C]	rel. Feuchte	Temperatur [°C]	rel. Feuchte	Temperatur [°C]
Ausgangsmaterial	60%	n.b.	59%	n.b.	60%	n.b.
Woche 1	63%	41	54%	31	50%	34
Woche 2	58%	25	52%	26	50%	28
Woche 3	56%	14	56%	14	59%	14
Fertigkompost	63%	4	55%	4	44%	4

Die Komposter zeigten nur eine geringe Selbsterhitzung, da das eingesetzte Ausgangsmaterial stark kompaktierte und vernässte. Darüber hinaus war die Isolierung der Komposter nicht ausreichend, da die Versuche im Zeitraum von September bis November durchgeführt wurden. Daher wurde die wöchentliche Beprobung nach drei Wochen abgebrochen und erst nach 12 Wochen der fertige Kompost beprobt.

Die Konzentration metal(oid)organischer Verbindungen im Kompost wurde mittels pH-Gradient-Hydriderzeugung-GC-ICP-MS untersucht (Abb. 5-17- Abb. 5-19, Einzelwerte in Tab. 9-11 bis Tab. 9-13 im Anhang). Zusätzlich wurden einzelne Beprobungen volatiler Spezies mittels Kryosammlung GC-ICP-MS durchgeführt (siehe Tab. 9-14 im Anhang).

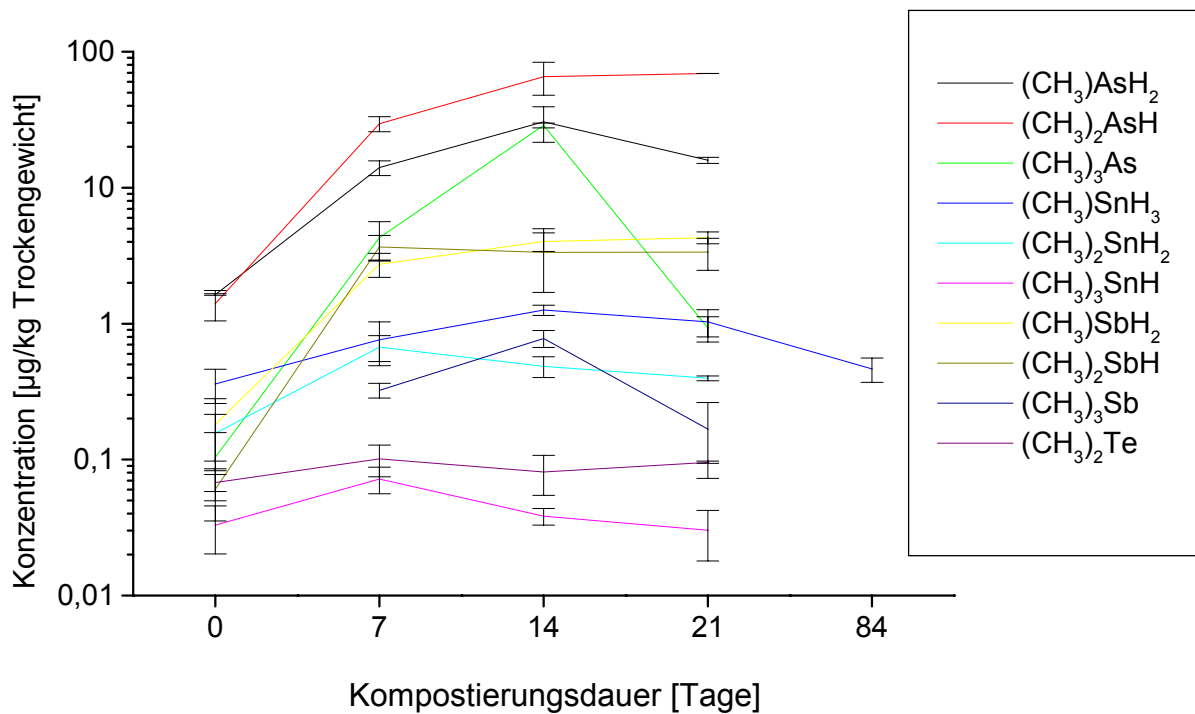


Abb. 5-17: Konzentrationen metall(oid)organischer Spezies bei Kompostierung von Biomüll. Die Bestimmung erfolgte über pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen von Dreifachbestimmungen der Elementkonzentration. Nicht angegebene Werte lagen unterhalb der Nachweisgrenze.

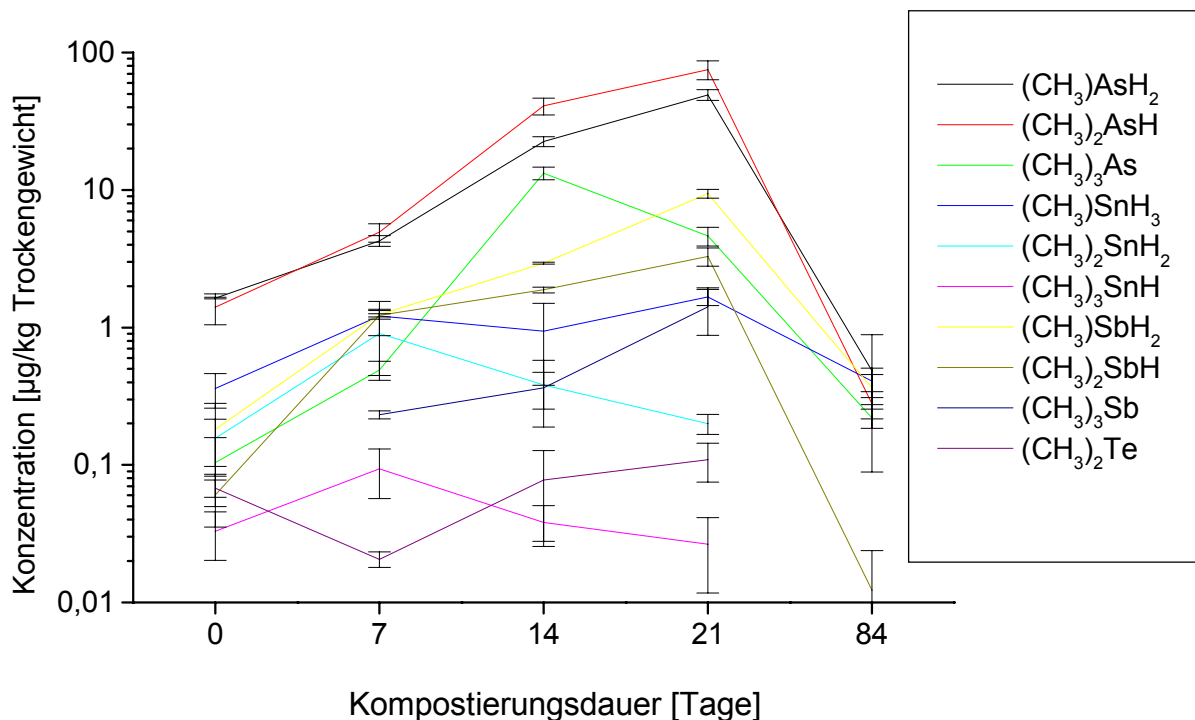


Abb. 5-18: Konzentrationen metall(oid)organischer Spezies bei Kompostierung von mit Boden gemischtem Biomüll. Die Bestimmung erfolgte über pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen von Dreifachbestimmungen der Elementkonzentration. Nicht angegebene Werte lagen unterhalb der Nachweisgrenze.

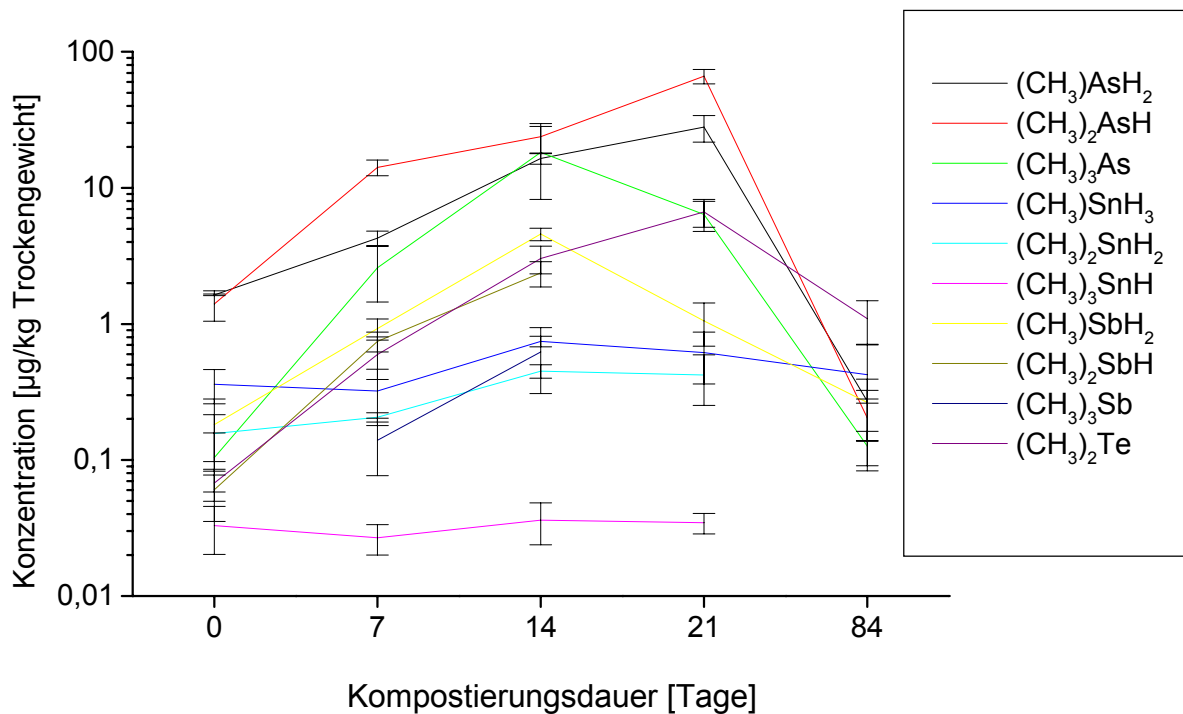


Abb. 5-19: Konzentrationen metall(oid)organischer Spezies bei Kompostierung von mit Boden gemischtem Biomüll sowie in anorganischer Form zugegeben Ge, Te und Bi. Die Bestimmung erfolgte über pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen von Dreifachbestimmungen der Elementkonzentration. Nicht angegebene Werte lagen unterhalb der Nachweisgrenze.

Bei den Kompostern zeigte sich eine starke Zunahme der Konzentration metall(oid)organischer Verbindungen gegenüber dem Ausgangsmaterial, in dem nur eine sehr geringe Belastung nachweisbar war. Die Konzentrationen nehmen in dem Ansatz mit Biomüll überwiegend bis zur zweiten Woche, in den Ansätzen mit Bodenmaterial bis zur dritten Woche zu. In allen drei Ansätzen wurden Methylarsenspezies in Konzentrationen von in der Summe über 100 µg/kg, Methylantimonspezies von ca. 10 µg/kg und Methylzinnspezies über 1 µg/kg nachgewiesen. Nach Zugabe von 100 µg/kg Tellur in anorganischer Form konnten methylierte Tellurspezies im µg/kg-Bereich gefunden werden, in den anderen Ansätzen lagen die Konzentrationen um über eine Größenordnung niedriger. Teilmethylierte Germanium- und Bismutspezies konnten im Kompost nicht nachgewiesen werden.

Auch in der Gasphase wurden metall(oid)organische Verbindungen detektiert (siehe Tab. 9-14 im Anhang). In dem Ansatz mit Zugabe von anorganischem Tellur bzw. Bismut wurden maximal 230 ng/m³ DMTe bzw. 5 ng/m³ TMBi nachgewiesen. Allerdings war bei den kleinen Mieten keine repräsentative Probennahme der Gasphase möglich, weshalb die Beprobung der Gasphase nur exemplarisch erfolgte.

Wie in der zeitaufgelöst untersuchten Kompostierungsanlage zeigt sich nach einer Kompostierungszeit von 12 Wochen ein deutlicher Rückgang der Konzentrationen. In dem Ansatz mit Biomüll konnten mit Ausnahme von Monomethylzinn keine Organometall(oid)e nachgewiesen werden. In den Ansätzen mit Boden wurden darüber hinaus methylierte Arsen- und Antimonverbindungen detektiert.

5.6.4 Zeitaufgelöste Untersuchung der Bildung metall(oid)organischer Verbindungen in der ersten Phase der Kompostierung

Für die zeitaufgelöste Untersuchung der Bildung metall(oid)organischer Verbindungen wurde Luzernheu bei einer relativen Feuchte von 50% mit 20 mg/kg As(III) sowie jeweils 10 mg/kg Germanium, Zinn, Antimon und Tellur in druckbelüfteten Laborreaktoren kompostiert.

Zur Überprüfung der Selbsterhitzung und der Temperaturkonstanz wurde die Temperatur im Zentrum der Miete und an der Innenwand der Komposter online aufgenommen (Abb. 5-20). Die durchschnittliche Hallentemperatur betrug im Versuchszeitraum ca. 10°C.

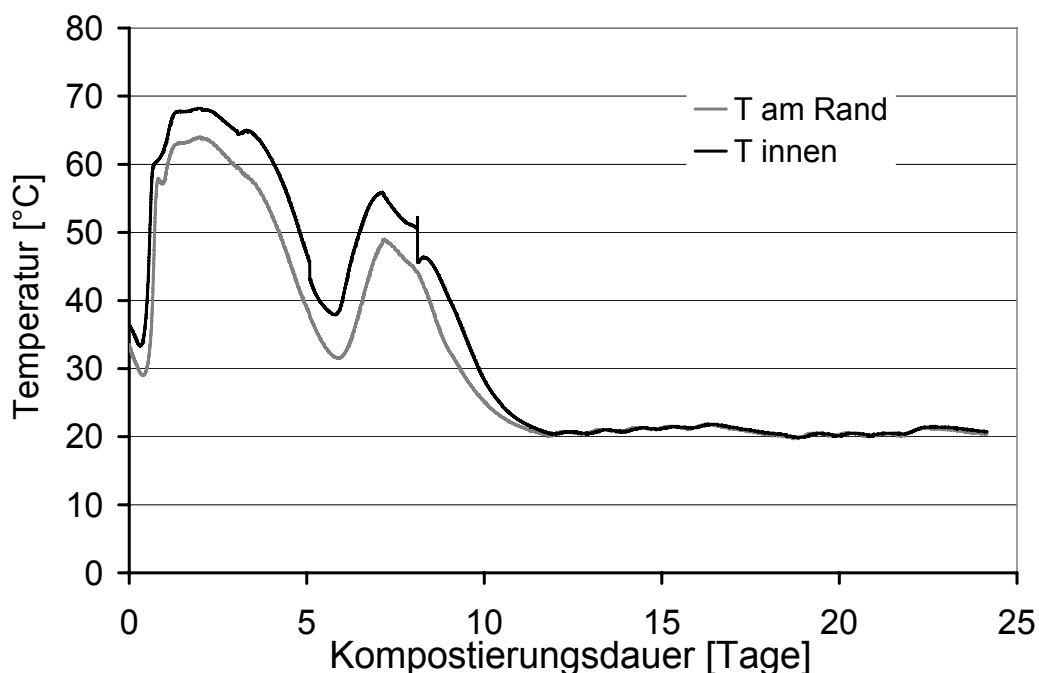


Abb. 5-20: Temperaturkurve der Kompostierung von Standardinputmaterial in einem Laborkomposter. Die Temperatur wurde mit Hilfe zweier Temperaturfühler online aufgenommen, um die Temperatur im Zentrum und an der Innenwand der Komposter aufzunehmen.

Der Kompost zeigte eine ausgeprägte Selbsterhitzung innerhalb von 36 Stunden mit einem Temperaturmaximum von über 65°C im Zentrum der Miete. Nach 6 Tagen fällt die Temperatur auf unter 40°C. Nach einem zweiten Temperaturmaximum am

achten Tag sinkt die Temperatur ab dem zehnten Tag auf ein konstantes Niveau um 20°C ab.

Die Temperatur an der Innenwand der Komposter zeigt den gleichen Verlauf, liegt aber wenige Kelvin unter der Temperatur im Zentrum der Miete. Mit Hilfe eines Einstichthermometers konnte gezeigt werden, dass der Temperaturabfall auf den äußersten Rand des Komposters beschränkt ist. Der deutliche Temperatureinbruch nach 8 Tagen wurde vermutlich durch eine besonders intensive Durchmischung des Komposters bei der Beprobung verursacht.

Da frühere Versuche zeigten, dass die Konzentration methylierter Verbindungen innerhalb der ersten Woche stark zunimmt, wurde die Anlaufphase der Kompostierung mit zeitlich höherer Auflösung auf metall(oid)organische Verbindungen hin untersucht (Abb. 5-21, Einzelwerte in Tab. 9-15 im Anhang).

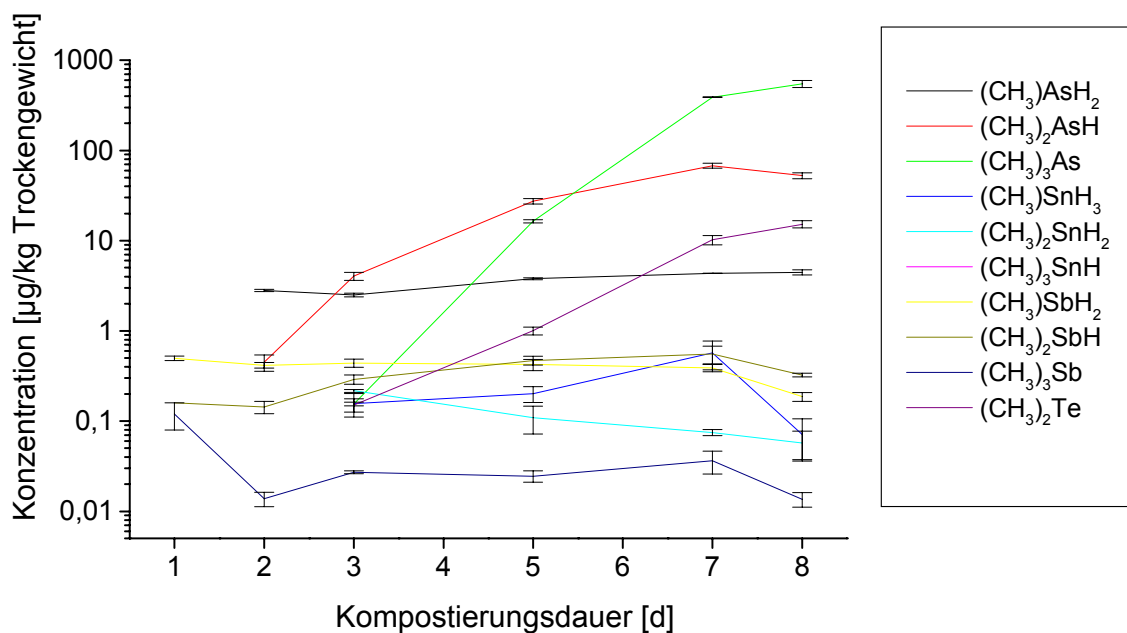


Abb. 5-21: Konzentration metall(oid)organischer Verbindungen während der Kompostierung von Standardinputmaterial nach Metall(oid)zugabe im Laborkomposter. Die Bestimmung erfolgte über pH-Gradient-Hydridgenerierung und PT-GC-ICP-MS. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen von Dreifachbestimmungen der Elementkonzentration, die nicht angegebenen Werte liegen unterhalb der Nachweisgrenze. Temperaturkurve siehe Abb. 5-20.

Im Gegensatz zum bereits während der Abfallsammlung gelagerten Biomüll zeigte das standardisierte Inputmaterial nur äußerst geringe Konzentrationen metall(oid)organischer Verbindungen zu Beginn der Kompostierung (Abb. 5-21). Obwohl die Temperatur innerhalb der ersten drei Tage ein Maximum von fast 70°C erreichte,

nahm die Konzentration der Organometall(oid)e lediglich auf 6 µg/kg zu. Nach dem ersten Temperaturmaximum stieg die Konzentration um drei Größenordnungen an.

Ebenfalls ausgeprägt sind die Konzentrationsunterschiede bei Dimethyltellur, welches zu Beginn nicht, ab Tag 7 aber mit über 10 µg/kg nachweisbar war. Die Konzentration methylierter Zinn- und Antimonverbindungen zeigt allerdings nur einen sehr geringen Anstieg, die Maximalwerte lagen bei unter einem µg/kg.

An Tag 5 und 8 wurde zusätzlich die Gasphase auf volatile metall(oid)organische Verbindungen untersucht (Tab. 5-21).

Tab. 5-21: Konzentration volatiler metall(oid)organischer Verbindungen während der Kompostierung von Standardinputmaterial nach Metall(oid)zugabe im Laborkomposter in ng/m³. Angegeben sind Mittelwerte und Standardabweichungen von Dreifachbestimmungen der Elementkonzentration.

ng/m ³	Gasphase Tag 5	rel. Stabw.	Gasphase Tag 8	rel. Stabw.
(CH ₃) ₃ As	27.327	65,1%	37.703	61,5%
(CH ₃) ₂ Te	54	7,0%	64	31,8%
(CH ₃)I	6	13,5%	15	41,9%

An beiden Tagen wurden hohe Konzentrationen von Trimethylarsin nachgewiesen, allerdings zeigten die Werte ungewöhnlich hohe relative Standardabweichungen. Über den Volumenfluss der Druckbelüftung (1,28 L/min) kann eine tägliche Emission von 50 bzw. 70 µg hochgerechnet werden.

6 Diskussion

6.1 *Entwicklung einer pH-Gradient Hydridgenerierung*

6.1.1 Entwicklung eines automatisierten Systems

Aufgrund der hohen Zahl an Proben, die mittels Hydridgenerierung in dieser und in darauf aufbauenden Arbeiten analysiert werden mussten, erwies sich die am Institut vorhandene Methode von GRÜTER *et al.* (2000) bzw. GRÜTER (2002) als wenig praktikabel, da diese sehr zeit- und bedienungsaufwendig ist. Darüber hinaus wurde das Derivatisierungsmittel manuell mit einer Spritze dosiert, wobei je nach Schaumbildung die Zugabezeit variiert werden musste.

Daher war es notwendig, ein automatisiertes System zu entwickeln. Durch Automatisierung der Probenvorbehandlung kann eine Erhöhung der Reproduzierbarkeit und eine bessere Vergleichbarkeit zwischen unterschiedlichen Anwendern erreicht werden. Auch für die Umsetzung der Derivatisierung mittels eines pH-Gradienten war die Entwicklung eines automatisierten Systems eine Grundvoraussetzung.

Der wichtigste Aspekt zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit war die Automatisierung der Reagenzienzugabe. Um die Varianz durch manuelle Dosierung auszuschalten, wurden HCl und NaBH₄ mittels einer Schlauchpumpe zudosiert. Durch den Kontakt von NaBH₄ mit den Peristaltikpumpenschläuchen stieg allerdings der Blindwert von Organozinnverbindungen deutlich an, insbesondere von Dibutylzinn. Da darüber hinaus die Peristaltikpumpenschläuche nach wenigen Analysen Ermüdungserscheinungen zeigten, wurde eine automatisierte Spritzenpumpe für die Zugabe von NaBH₄ eingesetzt, bei der das NaBH₄ nur mit Glas und Teflon in Kontakt kommt. Später wurde die Spritzenpumpe aufgrund der höheren Genauigkeit der Dosierung durch eine Taumelkolbenpumpe mit Keramikkopf ersetzt. Mit diesem Aufbau wurde keine Erhöhung des Blindwertes gegenüber der Methode nach GRÜTER *et al.* (2000) festgestellt (vgl. 6.1.4). Um eine reproduzierbare Einstellung des He-Purgegasflusses zu erreichen, wurde vor das Dosierventil des Rotameters ein Sperrventil eingebaut.

Bei der Methode nach GRÜTER *et al.* (2000) wurde die Derivatisierung aufgrund der Toxizität der bei der Hydridgenerierung gebildeten volatilen Verbindungen in einem Abzug durchgeführt, wobei für jede Analyse eine separate Kryofalle verwendet wurde. Die Kryofallen wurden bis zur Analyse in flüssigem Stickstoff gesammelt. Neben dem erhöhten Aufwand hat diese Methode den Nachteil der schlechten Reproduzierbarkeit, da die Kryofallen durch die wechselnde Beanspruchung unterschiedlich al-

tern und Blindwerte und Wiederfindungsraten zwischen den Fällen variieren können. Durch den Ein- und Ausbau gelangt Sauerstoff in das System, der vor der Aufgabe in das ICP-MS ausgespült werden musste. Des Weiteren kann das häufige Öffnen und Wiederverschließen zu Undichtigkeiten der Verschraubungen führen.

Um eine Reduktion der Analysenzeit zu erreichen, war der erste Schritt, die Derivatisierung direkt an die GC-ICP-MS-Kopplung zu verlegen. Dies ermöglicht, die Analyten nach der Derivatisierung ohne Umbau direkt zu analysieren, was insbesondere für Parameteroptimierungen oder eine Fehlersuche ein wesentlicher Vorteil ist. Darüber hinaus entfällt die Notwendigkeit der Verwendung unterschiedlicher Kryofallen.

Da an dem ICP-MS kein Abzug zur Verfügung stand, musste das Dichtungssystem der Kolben verbessert werden. In einem ersten Schritt wurden bessere Teflonhülsen eingesetzt und die Schliffe durch Schliffklemmen statt durch Gummibänder gesichert. Die schlecht abdichtbare Trockenfalle wurde abgeschafft, da das in der Kryofalle ein-kondensierte Wasser keinen Einfluss auf die Chromatographie und die Signalintensität des ICP-MS zeigte.

Mit Hilfe eines Leckdetektors (Resteck, Fuldabrück) konnte gezeigt werden, dass es bei den anfangs verwendeten Teflonhülsen zu einer geringen Leckagerate bei häufigem Ein- und Ausbau kommen kann (HITZKE 2005). Daher wurde ein Schraubsystem aus PFA der Firma Bohlender (Grünsfeld) eingesetzt, mit dessen Hilfe eine vollständige Dichtigkeit auch bei einem Innendruck von 2 bar erreicht werden konnte. Zur Absicherung der Apparatur gegen sich bei einem möglichen Zusetzen der Kryofalle aufbauenden Überdruck wurde auf der Heliumzufuhrseite ein Schliff als Sollbruchstelle verwendet. Zur Absaugung von insbesondere beim Wechsel der Gefäße frei werdenden Hydriden wurde eine Punktabsaugung über dem Derivatisierungskolben installiert.

Da sowohl für die Derivatisierung als auch die gaschromatische Trennung jeweils ca. 20 min benötigen werden, wurden zwei Kryofallen parallel eingesetzt. Dadurch kann während der Trennung einer Probe gleichzeitig die Nächste derivatisiert werden, was eine Halbierung der Analysenzeit ermöglicht. Durch Verwendung zweier Vier-Wege-Ventile können die Flusswege ohne Eintrag von Sauerstoff umgeschaltet werden.

Die gaschromatographische Trennung ist für die untersuchten Spezies ausreichend, aber aufgrund der verwendeten gepackten Säule und dem eingesetzten Temperaturprofil vergleichsweise langsam. Eine Beschleunigung der Chroma-

tographie war allerdings nicht notwendig, da die simultan für die nächste Probe durchgeführte Derivatisierung der zeitbestimmende Schritt ist. Der Vorteil der langsamen Chromatographie liegt darin, dass mehr Isotope mit Hilfe des Quadropol-Massenfilters analysiert werden können. Da die typische Peakbreite bei ca. 20-30 s liegt, ist es ausreichend, pro Sekunde einen Datenpunkt pro Masse aufzunehmen. Die Zeit, die der Quadropol-Massenfilter zum Wechsel der analysierten Masse benötigt, liegt bei ca. 2 ms, weshalb theoretisch das gesamte Periodensystem analysiert werden könnte. Für Analytmassen, die zur Quantifizierung herangezogen werden, sollte allerdings eine deutlich höhere Akquisitionszeit eingesetzt werden.

Tab. 6-1 zeigt eine Übersicht über die Zeitdauer der Teilschritte im Vergleich zur Ausgangsmethode nach GRÜTER *et al.* (2000).

Tab. 6-1: Vergleich der Gesamtdauer der in dieser Arbeit eingesetzten pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS-Methode mit der HG-GC-ICP-MS-Methode nach GRÜTER *et al.* (2000)

Dauer in Minuten	GRÜTER <i>et al.</i> (2000)	pH-Gradient- HG-GC-ICP-MS
Einbau Derivatisierungskolben	4	1
Austreiben des Sauerstoffs aus der Reaktionslösung	8	8
Derivatisierung	10	10
Wechsel Kryofallen	5	1
Gaschromatographische Trennung und Detektion mittels ICP-MS	20	20*
Gesamtzeit pro Analyse	47	20

*die vorhergehenden Schritte werden parallel für die nachfolgende Probe durchgeführt

Insgesamt konnte die Gesamtanalysedauer durch apparative Modifikationen um mehr als die Hälfte gesenkt werden, wobei die wesentliche Modifikation darin liegt, dass der Derivatisierung simultan zur gaschromatographischen Trennung der vorangehenden Probe durchgeführt wird. Eine weitere Senkung wäre durch Parallelisierung der zeitbestimmenden Schritte des Purgens und Derivatisierens möglich, allerdings ist dieser Schritt ohne weitere Automatisierung aufgrund des hohen Bedienungsaufwands wenig sinnvoll.

6.1.2 Einstellung eines pH-Gradienten während der Hydridgenerierung

Das Hauptproblem bei der simultanen Derivatisierung metall(oid)organischer Verbindungen mittels Hydridgenerierung liegt in der großen Bandbreite der pH-Optima der Derivatisierung der metall(oid)organischen Spezies. Als Lösungsansatz wurde deshalb untersucht, verschiedene metall(oid)organische Spezies in einer Probe innerhalb einer Analyse zu bestimmen, indem der pH-Wert bei kontinuierlicher Zugabe von NaBH_4 verändert wird (DIAZ-BONE *et al.* 2003).

Die Einstellung der pH-Werte kann durch abwechselnde Zugabe von NaBH_4 und HCl zu einem Citratpuffer erreicht werden (FELIX 2003), allerdings ist diese Methode sehr arbeitsaufwendig und schlecht reproduzierbar. Aufgrund dessen wurde die Dosierung von NaBH_4 und HCl automatisiert. Die Einstellung eines nahezu kontinuierlichen Gradienten wurde durch die Dosierung von 10 mL einer 1 M NaBH_4 - und 10 mL einer 2 M HCl -Lösung bei einer Flussrate von 1,25 mL/min zu 40 mL eines 0,04 M Citratpuffers erreicht. Aufgrund des starken Puffersystems wird der pH-Verlauf auch bei stark puffernden Proben eingehalten (HITZKE 2005).

Eine Dosierzeit von 8 Minuten wurde gewählt, um eine möglichst langsame und reproduzierbare Derivatisierung zu erreichen. Darüber hinaus kann dadurch das Problem der Schaumbildung reduziert werden. Während der gesamten Derivatisierung werden die entstehenden Hydride durch den entstehenden Wasserstoff und einen zusätzlichen Heliumfluss ausgetrieben. Die Flussrate wurde mit 300 mL/min möglichst hoch gewählt, um zur Vermeidung von Degradationen die Verweilzeit der Hydride in der Reaktionslösung zu minimieren. Die Gesamtzeit des Purgens von insgesamt 10 Minuten wurde gegenüber der Methode von GRÜTER *et al.* (2000) nicht erhöht, da die schwer flüchtigen butylierten Spezies bereits bei hohen pH-Werten derivatisiert werden können und die in der letzten Phase zu erwartenden teilmethylierten Spezies leicht flüchtig sind. Auch der der Derivatisierung vorausgehende Schritt des Austreibens des Sauerstoffs aus der Reaktionslösung wurde mit 8 Minuten relativ hoch gewählt, da hierdurch bei CRAIG *et al.* (2001) eine Senkung der Demethylierungsrate von $(\text{CH}_3)_3\text{SbBr}_2$ erreicht werden konnte.

6.1.3 Derivatisierung von Standards mittels pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS

Die Hydridbildungseffizienz bei Derivatisierung unter Verwendung eines pH-Gradienten wurde bei den methylierten As-, Sn- und Sb-Standards bestimmt. Dabei zeigt sich für alle methylierten Spezies eine zufriedenstellende Derivatisierungseffizienz von über 90%. Bei drei Standards zeigte sich eine Abweichung vom erwarteten Speziesmuster. Bei den beiden fünfwertigen permethylierten As- und Sb-Spezies ist zumindest teilweise von einer Demethylierung als Ursache auszugehen, die bereits von KOCH *et al.* (1998) beschrieben wurde. Bei dem nach der Derivatisierung von MMSn detektierten Dimethylzinnhydrid handelt es sich hingegen vermutlich nicht um eine Artefaktbildung bei der Derivatisierung, da hierbei eine Demethylierung bei weitem überwiegen müsste. Da bei einer anderen MMSn-Standardsubstanz, die von anderen Herstellern bezogen wurde, sogar deutlich mehr Dimethylzinnhydrid nachgewiesen wurde (HITZKE 2005), ist vermutlich von einer produktionsbedingten Verunreinigung der Standardsubstanz auszugehen.

Die Hydridgenerierung methylierter Quecksilberverbindungen wurde bisher nicht untersucht, da Hydride methylierter Quecksilberverbindungen instabil und anfällig gegenüber Dismutationsreaktionen sind (GÓMEZ-ARIZA *et al.* 2003).

6.1.4 Bestimmung der Blindwerte und Nachweisgrenzen

Für gasförmige Analyten liegen die Nachweisgrenzen des in dieser Arbeit verwendeten GC-ICP-MS-Systems um unter eine Größenordnung unter den Werten der Vorgängerarbeiten (FELDMANN 1997, GRÜTER *et al.* 2000). Dies ist vor allem auf das gegenüber diesen Arbeiten modernere ICP-MS-System zurückzuführen.

Die Blindwerte und damit auch die Nachweisgrenzen für die Analyse ionischer metallorganischer Spezies liegen bei der pH-Grad-HG-GC-ICP-MS-Methode deutlich unter den Werten der Methode von GRÜTER *et al.* (2000), obwohl eine deutlich größere NaBH₄-Menge als bei GRÜTER *et al.* eingesetzt wird (10 mM gegenüber 1,3 mM pro Analyse) (Tab. 6-2).

Tab. 6-2: Vergleich der Blindwerte der pH-Grad-HG-GC-ICP-MS-Methode mit den Blindwerten der Methode nach GRÜTER *et al.* (2001). Bei den Ergebnissen beider Methoden wurde der Korrekturfaktor von 0,85 eingerechnet.

Blindwert [pg]	GRÜTER <i>et al.</i> (2001)	Diese Arbeit	Blindwert [pg]	GRÜTER <i>et al.</i> (2001)	Diese Arbeit
GeH ₄	40,0	316,7	SnH ₄	1899,4	23696,4
(CH ₃)GeH ₃	12,1	71,7	(CH ₃)SnH ₃	30,8	41,3
(CH ₃) ₂ GeH ₂	115,7	78,9	(CH ₃) ₂ SnH ₂	252,2	62,2
(CH ₃) ₃ GeH	<NWG	19,1	(CH ₃) ₃ SnH	27,5	2,5
AsH ₃	107,9	746,1	(C ₄ H ₉)SnH ₃	31,9	317,8
(CH ₃)AsH ₂	40,0	21,0	(C ₄ H ₉) ₂ SnH ₂	54,6	83,7
(CH ₃) ₂ AsH	30,8	10,4	(CH ₃) ₂ Te	k.A.	6,1
(CH ₃) ₃ As	24,5	2,3	Hg ⁰	k.A.	33,9
SbH ₃	107,6	473,7	(CH ₃)HgH	k.A.	<NWG
(CH ₃)SbH ₂	7,1	5,2	(CH ₃) ₂ Hg	k.A.	<NWG
(CH ₃) ₂ SbH	60,0	1,0	BiH ₃	18,5	961,2
(CH ₃) ₃ Sb	2,2	0,6	(CH ₃) ₃ Bi	k.A.	<NWG

Dies ist überraschend, da GRÜTER *et al.* (2001) eindeutig NaBH₄ als Hauptursache des Blindwertes identifizieren konnten. Im Gegensatz zu den metall(oid)organischen Spezies liegen die Konzentrationen anorganischer deutlich höher. Die unterschiedlichen Blindwerte sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass NaBH₄ von unterschiedlichen Herstellern eingesetzt wurde. Das in dieser Arbeit eingesetzte deutlich günstigere Reagenz der Firma Acros Organics (Geel, Belgien) scheint somit zwar für die Gesamtmetallbestimmung schlechter, für die Analyse methylierter Verbindungen besser geeignet zu sein als das von GRÜTER *et al.* (2000) verwendete der Firma Aldrich (Taufkirchen). Allerdings ist zu beachten, dass die Blindwerte zwischen unterschiedlichen Chargen eines Herstellers erheblich variieren können.

Für Untersuchungen, bei denen eine geringere absolute Nachweisgrenze erforderlich ist, könnte eine geringere NaBH₄-Menge oder eine höhere Probeneinwaage eingesetzt werden. Bei wässrigen Proben kann durch Einsatz eines höher konzentrierten Puffers ein Probenvolumen von bis zu 40 mL ohne weitere Modifikation des Systems erreicht werden, darüber hinaus ist eine Modifikation des Probeaufgabesystems notwendig. Aufgrund der hohen Konzentrationen bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben war eine Senkung der Nachweisgrenze allerdings nicht erforderlich.

6.1.5 Überprüfung der Verluste im gaschromatographischen System

Die Verluste bei Kryosammlung und gaschromatographischer Trennung wurden über Rezirkulationsexperimente bestimmt, indem die Wiederfindung eines Organometall(oid)-Mischstandards nach zweifacher Kryosammlung und gaschromatographischer Trennung mit der Wiederfindung nach einfacher Kryosammlung und gaschromatographischer Trennung verglichen wurde.

Die Rezirkulationsexperimente zeigen bei den als Standard zugegebenen Spezies einen relativen Verlust von unter 6%. Die leichten Überbefunde für MMAs und MMSn von 1,8% bzw. 1,0% sind vermutlich auf Messungenauigkeiten zurückzuführen, allerdings ist auch eine Demethylierung im gaschromatographischen System nicht auszuschließen. Bei DBSn zeigt sich ein hoher Verlust von 40%, der vermutlich auf eine Absorption des schwer flüchtigen Analyten an kalte Stellen des gaschromatographischen Systems zurück zu führen ist. Für MMSb und DMSb zeigt sich ein relativer Minderbefund von 25-31%. Diese Spezies wurden wie DBSn nicht als Standard zugegeben, sondern sind durch Demethylierung von TMSb entstanden oder auf Verunreinigung des Standards zurückzuführen. Da sich bei allen drei Spezies vergleichsweise hohe Standardabweichungen zeigten, sind diese Ergebnisse allerdings nur vermindert aussagekräftig.

In Tab. 6-3 sowie Abb. 6-1 wurden die Verluste nach Rezirkulation durch das gaschromatographische System in dieser Arbeit mit Ergebnissen von HAAS (2005) sowie KRUPP (1999) verglichen.

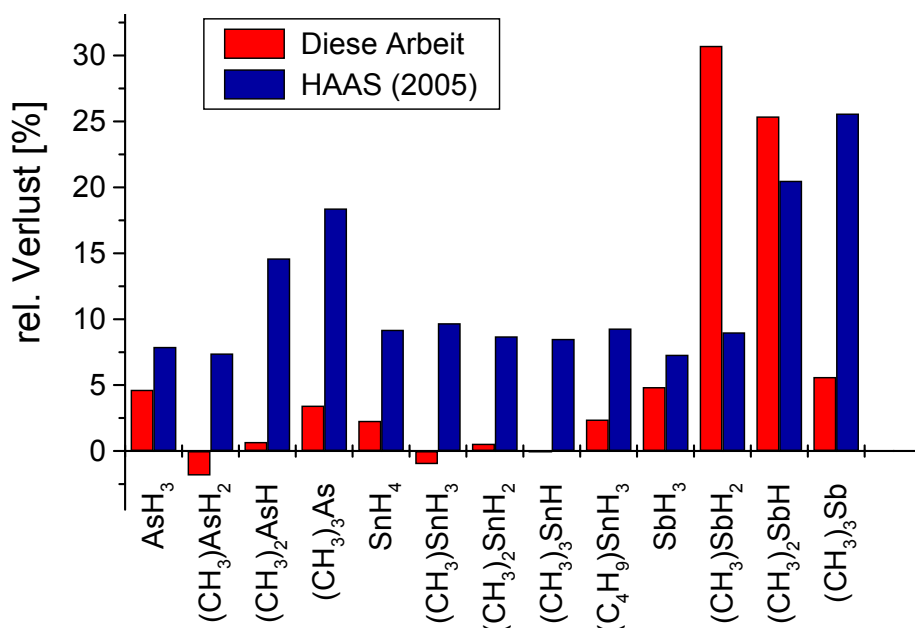


Abb. 6-1: Vergleich der Verluste bei einfacher Rezirkulation durch das gaschromatographische System

Tab. 6-3: Vergleich der Verluste bei Rezirkulation durch das gaschromatographische System. Sowohl bei HAAS (2005) als auch KRUPP (1999) wurde eine Kapillar-GC-ICP-MS-Kopplung eingesetzt.

	Diese Arbeit	HAAS (2005)	KRUPP (1999)
AsH ₃	4,7%	7,9%	n.b.
(CH ₃)AsH ₂	-1,8%	7,4%	n.b.
(CH ₃) ₂ AsH	0,7%	14,6%	n.b.
(CH ₃) ₃ As	3,4%	18,4%	37,9%
SnH ₄	2,3%	9,2%	n.b.
(CH ₃)SnH ₃	-1,0%	9,7%	n.b.
(CH ₃) ₂ SnH ₂	0,6%	8,7%	n.b.
(CH ₃) ₃ SnH	-0,1%	8,5%	n.b.
(C ₄ H ₉)SnH ₃	2,4%	9,3%	n.b.
(C ₄ H ₉) ₂ SnH ₂	39,5%	n.b.	n.b.
SbH ₃	4,9%	7,3%	n.b.
(CH ₃)SbH ₂	30,7%	9,0%	n.b.
(CH ₃) ₂ SbH	25,4%	20,5%	n.b.
(CH ₃) ₃ Sb	5,6%	25,6%	54,5%

Im Vergleich mit den Kapillarsystemen von HAAS und KRUPP zeigten sich bis auf die teilmethylierten Antimonspezies bei dem in dieser Arbeit eingesetzten Säulenchromatographiesystem deutlich geringere Verluste.

6.1.6 Validierung der pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS an einem zertifizierten Referenzmaterial

Bei der Validierung der pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS ergab sich die grundlegende Schwierigkeit, dass für die mit dieser Methode bisher vorrangig untersuchten Matrices (Kompost, Böden, Sedimente) kein geeignetes zertifiziertes Referenzmaterial für die methylierten Spezies von As, Sn, Sb zur Verfügung steht (HIRNER 2006). Aufgrund dessen wurde das zertifizierte Referenzmaterial PACS-2 des National Research Council Canada (NRCC) zur Methodvalidierung herangezogen. In diesem Hafensediment sind zwar nur die butylierten Zinnspezies zertifiziert, allerdings kann MBSn mit Hilfe der pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS ebenfalls quantitativ erfasst werden. Aufgrund der hohen Belastung an Schwermetallen und organischen Schadstoffen

kann diese Probenmatrix als "Worst-Case-Szenario" für die Hydridgenerierung bezeichnet werden.

Ein weiterer wesentlicher Grund, dieses Referenzmaterials zu untersuchen, lag darin, dass dieses Material ebenfalls mit der HG-GC-ICP-MS-Methode von GRÜTER (2002) untersucht wurde. Da diese Methode der Ausgangspunkt der Methodenentwicklung in dieser Arbeit und hiermit die ersten Messungen in dieser Arbeit durchgeführt wurden (vgl. 5.6.1), war ein Vergleich der Analyseergebnisse der Methode nach GRÜTER und der pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS-Methode notwendig.

Die Untersuchung mittels pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS wurde von HITZKE (2005) unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, die für die Standardaddition mit Kompost in dieser Arbeit eingesetzt wurden (vgl. 4.2). Die HG-GC-ICP-MS-Methode nach GRÜTER (2002) ist detailliert im experimentellen Teil beschrieben (vgl. 4.6.1). Die wesentlichen Unterschiede bezogen auf die Untersuchung von PACS-2 lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Bei der Methode nach GRÜTER wird die Probe mittels HCl auf pH 1 eingestellt, anschließend wird ca. $\frac{1}{4}$ der NaBH_4 -Menge, die in der pH-Gradient-Methode eingesetzt wird, manuell über eine Spritze zudosiert. Die pro Analyse eingesetzten Probenmengen lagen bei GRÜTER zwischen 10-40 mg, bei HITZKE bei 500 mg. Während von GRÜTER zwischen 5-20 ng MBSn, wurden von Hitzke 200 μl eines Multielementstandards (Tab. 4-2), der 164 ng MBSn enthielt, eingesetzt. Bei beiden Untersuchungen wurde ^{103}Rh für Sn und Sb verwendet, von HITZKE wurde für As als interner Standard ^{69}Ga eingesetzt.

In Tab. 6-4 wurden die über beide Methoden ermittelten Konzentrationen und Wiederfindungsraten verglichen.

Tab. 6-4: Vergleich der mittels HG-GC-ICP-MS von GRÜTER (2002) und der über pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS von Hitzke (2005) ermittelten Konzentrationen metall(oid)organischer Verbindungen in PACS-2. Zusätzlich wurden die Wiederfindungsraten addierter Standards angegeben. Bei den Ergebnissen beider Methoden wurde der Korrekturfaktor von 0,85 eingerechnet.

Spezies	GRÜTER (2002)			HITZKE (2005)			Verhältnis Grüter/ Hitzke
	Konzentration [µg/kg]	rel. Stabw.	Standard-addition	Konzentration [µg/kg]	rel. Stabw.	Standard-addition	
(CH ₃)AsH ₂	10,2	20%	n.u.	9,9	4,3%	93,8%	103%
(CH ₃) ₂ AsH	2,7	34%	n.u.	7,4	13,1%	84,9%	37%
(CH ₃) ₃ As	n.d.	-	n.u.	0,2	16,7%	26,6%	-
(CH ₃)SnH ₃	11,9	25%	n.u.	11,4	5,5%	103,4%	104%
(CH ₃) ₂ SnH ₂	2,0	21%	n.u.	1,3	11,6%	106,8%	161%
(CH ₃) ₃ SnH	2,6	30%	n.u.	1,5	11,5%	n.u.	166%
(C ₄ H ₉)SnH ₃	535,5	17%	0%	594,3	2,7%	94,8%	90%
(C ₄ H ₉) ₂ SnH ₂	1,6	16%	n.u.	454,2	8,2%	n.u.	0,4%
(CH ₃)SbH ₂	n.d.	-	n.u.	2,7	11,9%	n.u.	-
(CH ₃) ₂ SbH	n.d.	-	n.u.	0,7	14,2%	n.u.	-
(CH ₃) ₃ Sb	n.d.	-	n.u.	0,02	24,5%	70,9%	-

Beim Vergleich der Ergebnisse der beiden Methoden zeigen sich bei einigen Spezies Übereinstimmungen, bei anderen hingegen deutlich unterschiedliche Resultate. Die ermittelte MBSn-Konzentration lag bei beiden Methoden nahe an der zertifizierten Konzentration von 600 µg/kg (indikativer Wert). Da von HITZKE gezeigt werden konnte, dass die Derivatisierung von MBSn mit der pH-Gradient-Methode bei neutralen pH-Werten erfolgt, ist die geringere Matrixabhängigkeit dieser Methode vermutlich nicht nur auf die höhere NaBH₄-Menge zurückzuführen, sondern vor allem darauf, dass bei diesen pH-Werten die Konkurrenzreaktionen von NaBH₄ mit Übergangsmetallen wesentlich langsamer verlaufen.

Äußerst überraschend ist allerdings die geringe Wiederfindungsrate bei Standardaddition von MBSn-Standards bei GRÜTER. Aufgrund der guten Ausbeuten des in PACS-2 vorliegenden MBSn und der guten Wiederfindung bei HITZKE ist dieses Ergebnis nicht verständlich. Die bei GRÜTER angegebene Wiederfindungsrate eines MBSn-Standards liegt unkorrigiert lediglich bei 34%, mit Korrektur bei 29%. Dies lässt auf eine Degradation schließen, da diese Methode für MBSn quantitativ sein sollte, was bei PACS-2 bestätigt wurde. Da die Wiederfindung nach Standardaddition

noch geringer ist, ist eine vollständige Degradation des eingesetzten Standards zu vermuten.

Die bei der pH-Grad-HG-GC-ICP-MS im Vergleich zu MBSn geringeren Wiederfindung der mit 1047 µg/kg zertifizierten Konzentration von DBSn ist vermutlich auf die unzureichende Gas-Flüssigseparation zurückzuführen, da Dibutylzinnhydrid mit ca. 200°C einen erheblich höheren Siedepunkt im Vergleich zu Monobutylzinnhydrid mit ca. 100°C aufweist.

Da die Wiederfindungsraten von DBSn-Standards bei GRÜTER vergleichbar waren, ist das Ausmaß des Minderbefunds in PACS-2 wiederum nicht erklärbar. Wegen des hohen Siedepunkts des Dibutylzinnhydrids käme ein Problem in der Gas-Flüssigseparation als Ursache in Frage.

Die Konzentration von MMSn lag bei beiden Methoden wie erwartet ähnlich, da methylierte Zinnspezies generell leicht hydrierbar sind. DMSn und TMSn wurden von GRÜTER in höheren Konzentrationen nachgewiesen. Dieser Befund ist überraschend, da beide Spezies über einen weiten pH-Bereich derivatisierbar sind und HITZKE für DMSn eine gute Wiederfindungsrate bei der Standardaddition bestimmen konnte. Der Minderbefund könnte auf Degradation der höher methylierten Spezies durch die Lagerung des PACS-2 zurückzuführen sein.

Im Gegensatz dazu lag die Konzentration von DMAs bei GRÜTER um über die Hälfte niedriger, TMAs sowie methylierte Antimonspezies konnten nicht nachgewiesen werden. Dies ist vermutlich auf Demethylierung dieser Verbindungen unter den äußerst reaktiven Bedingungen bei pH 1 zurückzuführen.

Der Vergleich der relativen Standardabweichungen zeigt, dass die pH-Gradient-Methode gegenüber der Methode nach GRÜTER eine wesentlich verbesserte Reproduzierbarkeit aufweist. Für die von GRÜTER nachgewiesenen Spezies liegen die relativen Standardabweichungen bei HITZKE im Mittel um Faktor 2,5 niedriger.

Insgesamt zeigt der Vergleich, dass die neu entwickelte pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS-Methode gegenüber der etablierten Methode einen wesentlichen Fortschritt darstellt. Selbst unter den extremen Matrixbedingungen des PACS-2 konnte für MBSn der zertifizierte Wert nachgewiesen werden, mit Ausnahme von TMAs wurden gute Wiederfindungsraten erreicht.

6.2 Validierung der pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS an Kompost mittels Standardaddition

Für die Untersuchung der Extraktionseffizienz sowie der Wiederfindung addierter Organometallstandards in Kompost wurde eine Probe aus einer Versuchsreihe von MENZEL (2005) ausgewählt. Bei der Probe handelte es sich um Luzernheu, zu dem Arsen(III)oxid mit einer Endkonzentration von 50 mg As/kg Trockengewicht gegeben und über einen Zeitraum von 14 Tagen in Dewargefäßen kompostiert wurde (vgl. 6.6.6). Die Probe wurde gewählt, da in dieser durch MENZEL (2005) außergewöhnlich hohe Konzentrationen methylierter Arsenverbindungen im mg/kg-Bereich nachgewiesen wurden. Dieses Analyseergebnis sollte überprüft und durch Standardaddition abgesichert werden.

Zusätzlich zur direkten Analyse des Komposts wurde die Probe wässrig extrahiert, um einerseits die Mobilität der metall(oid)organischen Verbindungen zu untersuchen und andererseits die Effizienz bei direkter Derivatisierung mit der Effizienz nach Extraktion zu vergleichen. Daher wurde die Standardaddition sowohl mit Kompost als auch dem Kompostextrakt durchgeführt.

Die Standardaddition zeigte sowohl im Feststoff als auch im Extrakt für alle untersuchten Standards Wiederfindungsraten von über 95% der addierten Standards. Dies zeigt, dass die untersuchte Kompostmatrix im Gegensatz zu dem von HITZKE (2005) untersuchten Hafensediment NRC PACS-2 die Hydridgenerierung nicht signifikant beeinflusst. Die pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS kann daher für die quantitative Untersuchung metall(oid)organischer Verbindungen im Kompost als gut geeignet eingestuft werden.

Aufgrund der hohen Wiederfindungsraten bei Standardaddition ist eine der Derivatisierung vorangehende Matrixabtrennung durch Extraktion nicht notwendig. Darüber hinaus zeigt sich beim Vergleich mit der Konzentration im wässrigen Extrakt, dass die in der Probe vorliegenden Arsenspezies nur unvollständig extrahiert werden. Die Werte liegen allerdings am oberen Bereich der für methylierte Arsenspezies bei Extraktion aus Böden und Sedimenten erreichten Effizienzen (KARTHIKEYAN und HIRATA 2003), was auf eine gute Extrahierbarkeit des Komposts hindeutet.

Für die Beurteilung der Mobilität der Spezies ist eine Extraktionseffizienz zwischen 65% und 78% als sehr hoch einzustufen, allerdings ist auch eine Steigerung der Extraktionseffizienz durch die Verwendung von deionisiertem Wasser zu vermuten.

Bei der von MENZEL (2005) durchgeführten Analyse der Probe wurde ebenfalls die pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS eingesetzt. Folgende methodische Unterschiede wurden von MENZEL angewendet: die Probe wurde nicht kryogemahlen, es wurde mit 300 mg die dreifache Probenmenge analysiert und Rh anstelle von Ga als interner Standard verwendet. In Tab. 6-5 wurden die Analyseergebnisse dieser Arbeit mit den von Menzel bestimmten Werten verglichen.

Tab. 6-5: Vergleich der in dieser Arbeit und von MENZEL (2005) mittels pH-Grad-HG-GC-ICP-MS bestimmten Konzentrationen methylierter Arsenspezies in einer Kompostprobe. Angegeben sind die Mittelwerte und relativen Standardabweichungen von Vierfachbestimmungen in $\mu\text{g/kg}$ Feuchtgewicht.

Spezies	Diese Arbeit	rel. Stabw.	MENZEL (2005)	rel. Stabw.	Verhältnis
$(\text{CH}_3)\text{AsH}_2$	11	28,8%	14	37,1%	126,6%
$(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$	302	3,0%	368	18,4%	122,0%
$(\text{CH}_3)_3\text{As}$	16.244	3,8%	16.141	14,0%	99,4%

Der Vergleich der Analyseergebnisse zeigt insbesondere für TMAs eine gute Übereinstimmung. Aufgrund der Verwendung kryogemahlenen Probenmaterials sowie Ga als internen Standard wurde in dieser Arbeit eine deutlich bessere Standardabweichung erreicht. Trotz der größeren Oberfläche und geringeren Probenmenge zeigte sich kein Anstieg der hydridgenerierbaren Spezies, was auf eine vollständige Derivatisierungsausbeute schließen lässt. Aufgrund der guten Vergleichbarkeit der Ergebnisse sowie der hohen Wiederfindungsraten konnten die aufgrund der außergewöhnlichen Methylierungsraten überraschenden Ergebnisse von MENZEL bestätigt werden.

6.3 Analyse der systematischen Fehlerquellen der IIK

Die von FELDMANN (1997) eingeführte Interelement-Interaggregat-Kalibration (IIK) ist eine schnelle und speziesunabhängige Methode, bei der volatile metall(oid)organische Verbindungen über wässrig gelöste anorganische Standardsubstanzen unter Verwendung von internen Standards quantifiziert werden können. Nach FELDMANN sind bei der IIK allerdings zwei systematische Fehlerquellen zu beachten, einerseits die Abkonzentration der in das Plasma eingebrachten Standardlösung durch Wasserdampf sowie elementare Fraktionierungsprozesse in der Sprühkammer.

Zur Untersuchung der Verdunstung in die Sprühkammer wurde von FELDMANN (1997) eine Multielementlösung zerstäubt und die Konzentration der Elemente in der

Drainage der Sprühkammer untersucht. In der Drainage wurde für Cäsium, Rhodium sowie Antimon gegenüber der Ausgangslösung eine Aufkonzentration gemessen, die mit Werten von 3,5-5% deutlich über der Zerstäubereffizienz von 1,3% lag. Dieser Befund ist in dem durchgeführten Experiment nicht erklärbar, da dafür ein "negativer" Massenfluss in das ICP-MS erforderlich wäre. Selbst wenn kein Aerosol sondern ausschließlich Wasserdampf in das Plasma eingebracht worden wäre, hätte die Aufkonzentration der Standardlösung in der Drainage maximal der Zerstäubereffizienz entsprechen können. Darüber hinaus hat FELDMANN die theoretische Abkonzentration des in das ICP eingeführten Aerosolstroms durch Wasserdampf unter der Annahme einer vollständigen Wasserdampfsättigung des Argonstroms am Ausgang der Sprühkammer errechnet und daraus einen Korrekturfaktor für die IIC bestimmt. Der angegebene Wert von 0,8 stimmt allerdings nicht mit dem Wert überein, der sich unter den angegebenen Parametern (Temperatur der Sprühkammer: 6°C, Argonfluss 0,9 L/min, Zerstäuberfluss: 1,28 mL/min, Zerstäubereffizienz 1,3%) nach Formel (3) ergibt (0,627).

Neben einer elementunabhängigen Fehlerquelle durch Verdunstung von Wasser wird die Präzision nach FELDMANN durch elementare Fraktionierungsprozesse in der Sprühkammer beeinflusst. In seinen Zerstäubungsexperimenten zeigten sich bei den untersuchten Elementen As, Rh, Sn und Sb gegenüber Cäsium Minderbefunde von bis zu 5%, woraus FELDMANN folgerte, dass diese Elemente im Vergleich zu Cäsium in einem erhöhten Maße in das Plasma eingebracht werden, vermutlich durch Volatilisierung der Metall(oid)e in der Sprühkammer (FELDMANN, pers. Kommunikation). Bei Raumtemperatur volatile chlorierte Arsenspezies wurden über stark chloridhaltigen Lösungen nachwiesen (MESTER und STURGEON 2001). Bei den von FELDMANN und in dieser Arbeit eingesetzten Multielementlösungen handelte es sich allerdings um verdünnte salpetrige Lösungen (0,1% bzw. 0,65% HNO_3).

Die Ursache der Abkonzentration im Ablauf der Sprühkammer ist von wesentlicher Bedeutung für die Präzision der IIC. Bei der von FELDMANN postulierten Erhöhung der Transferrate ins Plasma würde eine Abkonzentration von einem Prozent im Ablauf eine Aufkonzentration des Flusses, der in das Plasma geht, von einer Prozentzahl gleich dem Kehrwert der Zerstäubereffizienz bedeuten. Aufgrund dessen wäre die Abschätzung der elementabhängigen Ungenauigkeit der IIC mit $\pm 35\%$ durch FELDMANN, wenn die Messwerte korrekt wären, erheblich zu niedrig angesetzt.

Trotz dieser Schwachstellen ist die IIC ein hoch interessantes und wichtiges Kalibrationskonzept. Daher wurden diese Experimente in drei unabhängigen Versuchsreihen mit der in dieser Arbeit verwendeten Gerätekonfiguration mit erhöhter Präzision wiederholt und erheblich erweitert. Insbesondere wurden unterschiedliche Zerstäuberparameter eingesetzt, um zu untersuchen, wie die Aufkonzentration und die elementare Fraktionierung davon beeinflusst werden. Da sich bei höheren Zerstäubungsraten eine Konzentrationsänderung des Flusses in die ICP stärker auf die Konzentration im Ablauf auswirkt, wurde in dieser Arbeit ein Microflow Nebuliser mit einer Zerstäubungsrate zwischen 10-25% eingesetzt.

Da die Frage der elementaren Fraktionierung für die Untersuchung des Effekts der Verdunstung des Lösemittels wichtig ist, wird im Folgenden die Ursache der elementaren Fraktionierung zuerst diskutiert.

6.3.1 Untersuchung der elementaren Fraktionierung in der Sprühkammer

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen wurden bei der Mehrzahl der Elemente wesentlich geringere Abweichungen gegenüber der mittleren Konzentration als in der Arbeit von FELDMANN festgestellt, die mit Ausnahme von Hg und Rh im Wesentlichen unter 1% lagen. Die bei Pb und Zn teilweise festgestellten deutlichen Überbefunde sind auf Kontaminationen in der Sprühkammer zurückzuführen, wie durch Untersuchung des Blindwertes gezeigt werden konnte.

Zur Untersuchung, ob die Metall(oid)e unter den eingesetzten Bedingungen volatilisiert werden können, wurde eine Multielementlösung lediglich mit Makeupgas, aber ohne Carriergas durch den Zerstäuber gepumpt. Um eine elementare Fraktionierung in der Drainagelösung von einem Prozent zu erreichen, müsste der Massenfluss in das Plasma durch Volatilisierung dem Kehrwert der Zerstäubereffizienz entsprechen. Wenn keine Zerstäubung vorliegt, sollte dieser Massenfluss wegen der geringeren Oberfläche zwar geringer sein, müsste aber trotzdem zweifelsfrei mit Hilfe des ICP-MS nachweisbar sein.

Durch Erhöhung des Makeupgasstroms auf 1,2 L/min wurde der für die Sensitivität des ICP-MS wichtige Gesamtgasstrom aus der Sprühkammer konstant gehalten. Unter diesen Bedingungen zeigte eine Multielementlösung mit einer Konzentration von 1-10 mg/L gegenüber einer 0,65% HNO₃-Lösung bei den untersuchten Elementen mit Ausnahme von Hg keine Erhöhung des mittleren Signals. Ein Abfall der Sensitivität des ICP-MS konnte mit Hilfe eines gasförmigen Arsinstandards als Ursache

ausgeschlossen werden. Da ohne Zerstäubung keine Volatilisierung nachweisbar war, kann dies als Ursache für die elementare Fraktionierung ausgeschlossen werden.

Anstatt durch Erhöhung der Transferrate in das Plasma können die Konzentrationsunterschiede durch einen wesentlich simpleren Effekt erklärt werden: durch Adsorption von Analyten an Gefäßwänden, Peristaltikpumpenschläuchen (Zu- und Ablauf), Sprühkammer aus Glas sowie an dem PFA-Zerstäuber selbst. Aufgrund des großen Volumens ist insbesondere die Adsorption in der Sprühkammer problematisch; das Auswaschverhalten ist reproduzierbar, aber stark elementabhängig (TAYLOR 2001).

Die Adsorption im Probenaufgabesystem wurde durch Auswaschversuche der Sprühkammer mit unterschiedlichen Spüllösungen untersucht. Diese Versuche zeigten, dass bei den Elementen, die bei den Zerstäubungsexperimenten mit der Multi-elementlösung Minderbefunde zeigten, erhebliche Mengen durch veränderte Spüllösungen aus dem Probenzufuhrsystem eluiert werden können. Daher ist davon auszugehen, dass die Adsorption von Analyten der entscheidende Effekt für die elementare Fraktionierung in der Sprühkammer ist.

Im Gegensatz zu einer Volatilisierung hat die Adsorption von Analyten eine wesentlich geringere Auswirkung auf die Präzision der IIC. Wenn die Adsorption vor der Zerstäubung (im Probengefäß oder der Probenzuleitung) stattfindet, entspricht die elementare Fraktionierung im Aerosol der Fraktionierung im Ablauf. Die Fraktionierung im Aerosol ist aber deutlich geringer, da Adsorptionseffekte, die nach der Zerstäubung an der Glasoberfläche der Sprühkammer stattfinden, das Aerosol, das in das Plasma geht, nicht beeinflussen.

Da sich im Fall der internen Standards der Effekt der Aufkonzentration bei der Bestimmung des relativen Standardfaktors und der Messung ausgleicht, geht nur die Aufkonzentration des Analytelements in die IIC ein. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Standardbedingungen liegen die Konzentrationen für die Elemente Ge, As, Sn, Sb, Te und Bi im Verhältnis zu den Elementen mit den höchsten Wiederfindungsrate bei mindestens 98,5%, lediglich bei Hg lag diese Rate niedriger. Aufgrund dessen liegt der Fehlerbereich durch den elementabhängigen Massentransfer deutlich unter dem von FELDMANN mit $\pm 35\%$ angegebenen Wert bei maximal $\pm 1\%$.

6.3.2 Untersuchung der Abhängigkeit der Aufkonzentration von Zerstäuberparametern

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Aufkonzentration von Zerstäuberparametern wurde in zwei Messreihen durch Variation der eingestellten Gasflüsse und der Peristaltikpumpengeschwindigkeiten die Zerstäubereffizienz zwischen 6 und 25% variiert. Die Mehrzahl der Metall(oid)e zeigte in den Lösungen aus dem Ablauf eine Aufkonzentration gegenüber der Ausgangslösung, wobei die Aufkonzentration bei allen Zerstäubereffizienzen deutlich unter den bei maximaler Wasserdampfsättigung theoretisch ableitbaren Konzentrationen liegt. Mit Ausnahme der durch Querkontamination beeinflussten Experimente liegen die Werte der Analyten, die keine signifikante Adsorption aufweisen, bei ca. 40-50% der theoretischen Werte. Da die Experimente in den zwei Versuchsreihen in unterschiedlichen Reihenfolgen und die Analyse der Lösungen randomisiert durchgeführt wurden, ist ein Messfehler als Ursache der Ergebnisse nicht anzunehmen.

Die deutlich geringere Aufkonzentration könnte auf eine unvollständige Wasserdampfsättigung am Ausgang der Sprühkammer zurückzuführen sein, da die mittlere Verweilzeit des Argons in der Sprühkammer (Innenvolumen ca. 80 mL) bei einem Argonstrom von 1,2 L/min nur ca. 4 s beträgt. Bei den Experimenten, bei denen nur der Makeupgasstrom aktiviert wurde und somit keine Aerosole erzeugt wurden, zeigte sich eine Verdunstung, die einer Wasserdampfsättigung von ca. 60% entspricht. Für die Übertragung auf die Verhältnisse mit normaler Zerstäubung ist allerdings zu beachten, dass aufgrund der größeren Oberfläche der Aerosole die für die Einstellung der Wasserdampfsättigung notwendige Zeit wesentlich reduziert wird. Die Gleichgewichtseinstellung des Aerosoldurchmessers nach einer Veränderung der relativen Feuchte ist ein sehr schneller Prozess, eine 90 prozentige Gleichgewichtseinstellung wird schätzungsweise nach 1-100 ms erreicht (POSTENDÖRFER *et al.* 1977). Daher muss davon ausgegangen werden, dass die von FELDMANN getroffene Annahme einer vollständigen Wasserdampfsättigung am Ausgang der Sprühkammer zutreffend ist. Die vollständige Sättigung sollte nicht erst am Ausgang, sondern spätestens nach 1/40 der Verweilzeit in der Sprühkammer erreicht werden.

Aus der hohen Geschwindigkeit der Verdunstung folgert auch, dass die Verdunstung als dynamischer und nicht als statischer Prozess zu interpretieren ist, bei dem die Geschwindigkeit der Verdunstung der Aerosole beim Eintritt in die Sprühkammer von der relativen Größe der Oberfläche abhängt. Daher geben Aerosole mit einem

kleinen Durchmesser im Vergleich zu großen Aerosolen bis zur Gleichgewichtseinstellung wesentlich mehr Wasserdampf ab, wobei nach POSTENDÖRFER *et al.* (1977) die Verdunstungsrate nicht wesentlich von der Absenkung der Temperatur des Aerosols durch die Verdunstung beeinflusst wird. Die Sprühkammer kann nur von Aerosolen mit einem Durchmesser von kleiner als ca. 10 µm passiert werden. Es ist daher anzunehmen, dass der geringe Effekt der Verdunstung auf die in der Drainage aufgefangene Lösung darauf zurückzuführen ist, dass der Teil der Lösung, der in das Plasma gelangt, überdurchschnittlich zur gesamten Verdunstung beiträgt und daher die Abkonzentration durch Wasserdampf teilweise durch eine Aufkonzentration des Aerosols ausgeglichen wird.

6.3.3 Bestimmung des Korrekturfaktors der IIK

Unter der Annahme, dass die Analyten nicht im Probeaufgabesystem absorbiert oder volatilisiert werden, kann der in der IIK notwendige Korrekturfaktor k nach Formel (6) aus der Aufkonzentration der Drainagelösung bestimmt werden:

$$k = 1 - \frac{\frac{c_D}{c_A} - 1}{z} \quad (6)$$

mit: c_D, c_A : Konzentration der Ausgangs- bzw. Drainagelösung
 z : Zerstäubereffizienz

Der Korrekturfaktor ist über die Drainagelösung nur mit einer hohen Unsicherheit zu bestimmen, da die Aufkonzentration durch die Zerstäubungseffizienz dividiert wird und damit der Messfehler bei der Konzentrationsbestimmung um den Kehrwert der Zerstäubereffizienz erhöht wird. Als alternative Untersuchungsmethode kann der Aerosol- und Wasserdampfstrom in das Plasma quantitativ gesammelt werden und die Konzentration darin direkt bestimmt werden. Daher wurde versucht, den Efflux aus der Sprühkammer in das Plasma mit Hilfe von Kältefallen zu sammeln. Dazu wurden drei U-Röhrchen (Länge: 22 cm, Innendurchmesser: 6 mm) verwendet, wobei das erste ungefüllt, das zweite mit Glasperlen und das dritte mit Glaswolle gefüllt war. Die Glasröhrchen wurden mit Hilfe von Verschraubungen aus Nylon (Swagelok®, BEST Ventil + Fitting GmbH, Kaarst-Holzbüttgen) miteinander verbunden und in ein Ethanolbad bei -80°C getaucht. Die Effizienz der Sammlung wurde untersucht, indem der Efflux des letzten U-Röhrchens mit Hilfe der ICP-MS analysiert wurde. Nur bei Verwendung aller drei Kältefallen wurde kein Signal in dem ICP-MS mehr detektiert. Bei

diesem Versuch zeigte sich allerdings, dass mit diesem Aufbau eine für die Analyse mittels ICP-MS ausreichende Menge nur schwierig quantitativ gesammelt und das Ergebnis durch Ad- und Desorptionseffekte an der Oberfläche der Kältefallen verfälscht werden kann.

Daher wurde versucht, die Aufkonzentration über die Drainagelösung möglichst präzise durchzuführen. Der erste wesentliche Schritt hierzu ist die Verwendung eines hoch effizienten Zerstäubers, wobei neben der Zerstäubungseffizienz ebenfalls ein maximaler Quotient aus Gesamtfluss in das Plasma und Zerstäubergasstrom ausschlaggebend ist, da hierdurch die effektive Aufkonzentration der Drainagelösung bestimmt wird. Der Fehler bei der Konzentrationsbestimmung der Drainagelösungen wurde durch Kombination unterschiedlicher Standardisierungsverfahren minimiert. Da Adsorptionseffekte zu Minderbefunden führen, die nicht in die Berechnung einfließen sollen, wurde die Multielementlösung bei der dritten Versuchsreihe insbesondere um Alkali- und Erdalkalielemente, bei denen geringe Adsorptionseffekte zu erwarten sind, erweitert.

Der IK-Korrekturfaktor wurde nach der oben angegebenen Formel ohne Berücksichtigung von Adsorption im Probeaufgabesystem aus den ermittelten Konzentration der Versuchsreihe A (Abb. 6-2) bzw. der Versuchsreihen B und C (Abb. 6-3) berechnet.

Bei allen Versuchsreihen zeigt sich, dass unter den verwendeten Standardzerstäubereinstellungen (Peristaltikpumpengeschwindigkeit 0,08, Carriergas 0,8 L/min, Makeupgas 0,4 L/min) der theoretische Korrekturfaktor den höchsten Wert erreicht, da das Verhältnis des Wasserdampfflusses zum Gesamtfluss in das Plasma am geringsten ist.

Bei der Versuchsreihe A zeigt sich ein höherer Korrekturfaktor bei den zuerst durchgeführten Experimenten, der auf die Querkontamination durch eine unzureichende Equilibrationszeit zurückzuführen ist. Die übrigen Werte zeigen zwar deutliche Schwankungen, liegen aber in etwa auf einem Niveau.

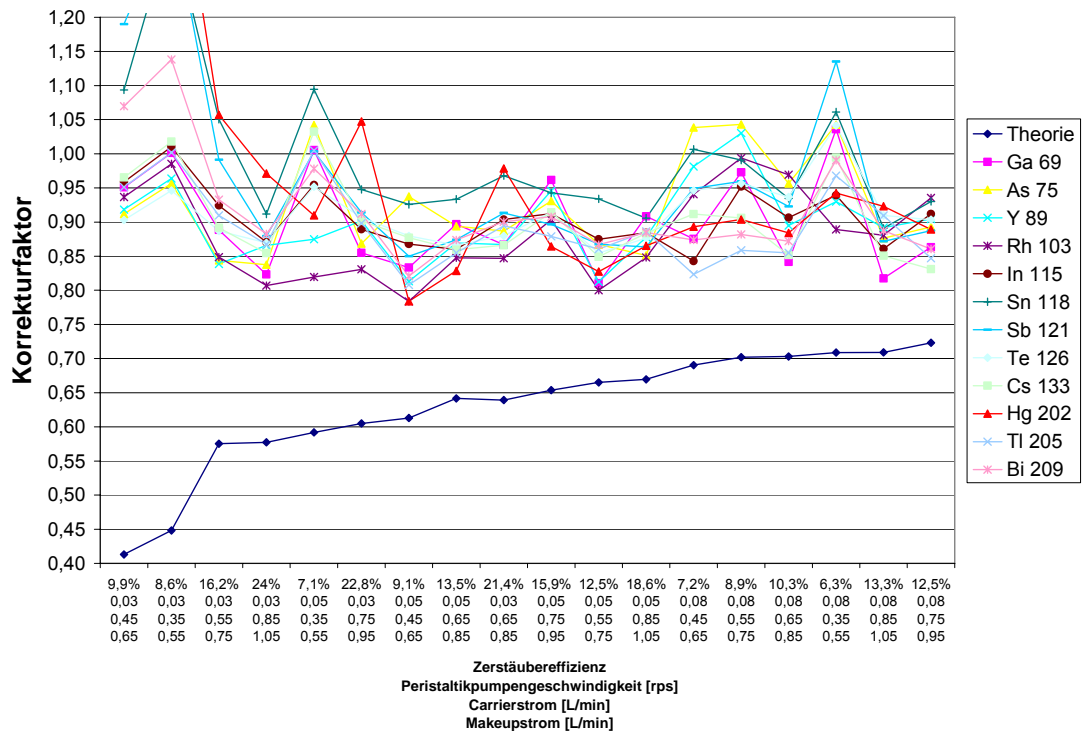


Abb. 6-2: IIK-Korrekturfaktor der Versuchsreihe A bestimmt über die Aufkonzentration der Drainagelösung ohne Berücksichtigung von Adsorption im Probeaufgabesystem. Die Zerstäubungsexperimente wurden nach dem theoretischen Wert des Korrekturfaktors sortiert, der sich bei maximaler Verdunstung der Drainagelösung ergibt. Die Experimente mit Carriergasfluss 0,45 und Makeupgasfluss 0,25 wurden wegen Querkontamination nicht aufgenommen.

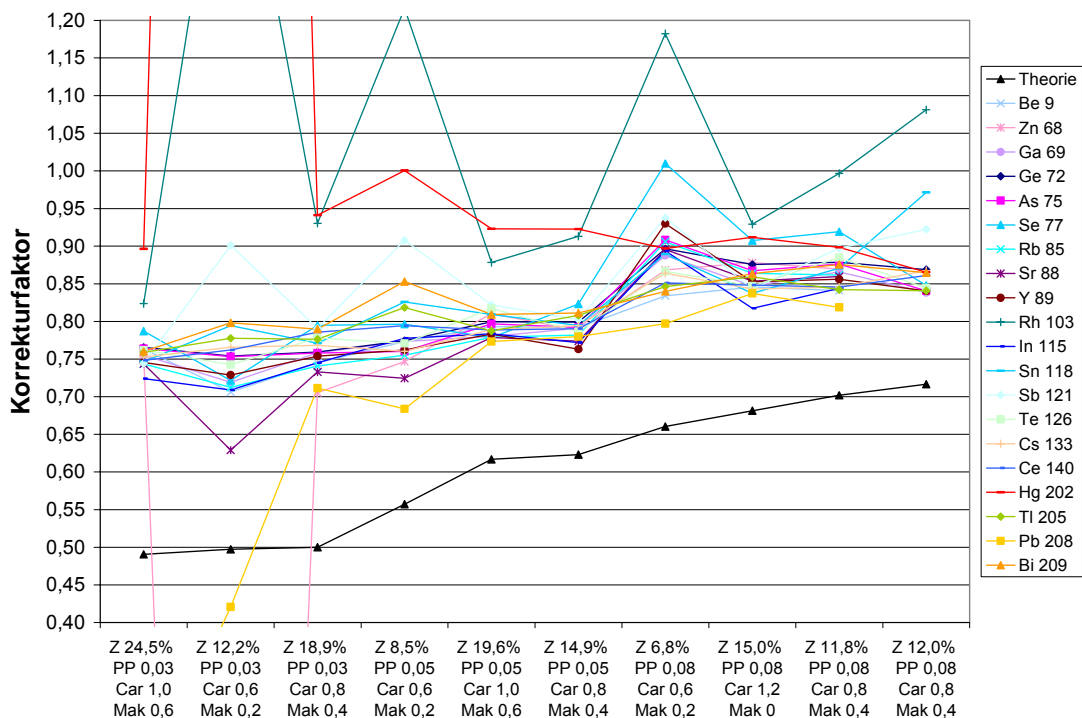


Abb. 6-3: IIK-Korrekturfaktor der Versuchsreihen B (Z 12,0%) und C bestimmt über die Aufkonzentration der Drainagelösung ohne Berücksichtigung von Adsorption im Probeaufgabesystem. Die Zerstäubungsexperimente wurden nach dem theoretischen Wert des Korrekturfaktors sortiert, der sich bei maximaler Verdunstung der Drainagelösung ergibt. Abkürzungen vgl. Abb. 6-2.

Bei den Werten der Versuchsreihe B und C zeigen die aus den Messwerten ableitbaren Werte des Korrekturfaktors eine deutliche Korrelation mit den theoretischen Werten. Die Differenz der Werte zu 1 (entsprechend keiner Korrektur) liegt bei allen Werten ca. 50% niedriger als theoretisch vorhergesagt. Das von der ersten Versuchsreihe abweichende Ergebnis ist vermutlich auf eine Verbesserung des Versuchsdesigns zurückzuführen. In den letzten beiden Versuchsreihen wurde die Equilibationszeit zur Minimierung der Querkontamination erhöht und die Richtigkeit der Konzentrationsbestimmung durch Verwendung von internen Standards verbessert. Bei der Berechnung der Korrekturfaktoren auf Grundlage der unkompensierten Messwerte zeigt sich bei der dritten Messreihe vergleichbar zur Messreihe A ein geringerer Abfall der Korrekturfaktoren mit steigender Verdunstung. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die in der Multielementlösung dissoziiert vorliegende Salpetersäure nicht flüchtig ist und sich ebenso wie die Metall(oid)e aufkonzentriert. Dieser sehr geringe Konzentrationsunterschied könnte durch die Erhöhung der Dichte und durch Beeinflussung der Aerosolbildung ohne Kompensation durch interne Standards die Sensitivität des ICP-MS beeinflussen.

Für die Bestimmung des Korrekturfaktors wurden daher die Ergebnisse der Versuchsreihen B und C verwendet. Da Elemente, die in dem Probeaufgabesystem adsorbiert werden können, nicht in die Bestimmung einbezogen werden sollten, müssen die Elemente mit der höchsten Aufkonzentration für die Berechnung herangezogen werden. Hierbei müssen Elemente, die in den Blindwertversuchen nachgewiesen wurden, ausgenommen werden. Deshalb wurde für die Standardzerstäuberparameter aus den Werten des Korrekturfaktors für die Elemente Ga, Y, Cs, Ce, Tl, bei der Versuchsreihe C zusätzlich Be, In, Rb, Sr der Mittelwert gebildet. Sowohl bei Versuchsreihe B als auch C ergibt sich für die Standardparameter ein mittlerer Korrekturfaktor von 0,85 mit einer relativen Standardabweichung von 1,6% bzw. 1,1%. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den über Hydridgenerierung ermittelten Wiederfindungsraten.

6.3.4 Fehlerabschätzung der Bestimmung des Korrekturfaktors

Aufgrund der geringen Streuung der Ergebnisse bei der Konzentrationsbestimmung der Drainagelösungen wird die absolute Unsicherheit der Bestimmung des Konzentrationsunterschieds mit 0,5% angenommen, was bei den Standardzerstäubereinstellungen eine Unsicherheit des Korrekturfaktors von ca. 5% bedeutet. Die Präzision der Zerstäubereffizienzbestimmung war in diesen Versuchsreihen aufgrund der kur-

zen Sammelzeiten eher als gering einzuschätzen, weshalb die Unsicherheit mit 10% abgeschätzt wird. Dies entspricht 2% Unsicherheit des Korrekturfaktors. Daher sollte der Gesamtfehler des Korrekturfaktors auch unter Berücksichtigung von Absorptionseffekten unterhalb von 10% liegen. Die guten Wiederfindungsraten der untersuchten metall(oid)organischen Spezies (vgl. 5.1.2) deuten auf einen Gesamtfehler von unter 5% hin. Zur genaueren Quantifizierung des Korrekturfaktors sollte der Efflux der Sprühkammer in das Plasma mit Hilfe eines Filter oder eines Kaskadenimpaktors direkt gesammelt und analysiert werden (MONTASER *et al.* 1998).

6.3.5 Quantifizierung eines gasförmigen Arsinstandards

Zur Überprüfung der Interaggregatkalibration und insbesondere des Korrekturfaktors der IIC wurde ein volatiler Arsinstandard mit unterschiedlichen Massenflüssen analysiert. Der gleiche Versuchsansatz wurde bereits von FELDMANN (1997) und HITZKE (2005) angewendet, wobei in der Arbeit von HITZKE außer über ein Rotameter zusätzlich mit Hilfe gasdichter Spritzen injiziert wurde. Zur Vermeidung von systematischen Fehlern wurden die verschiedenen Massenströme zweifach in unterschiedlicher Reihenfolge eingestellt und die Abhängigkeit des relativen Standardfaktors vom eingesetzten Volumenstrom ermittelt.

Bei der Untersuchung der Abhängigkeit des relativen Standardfaktors von dem eingesetzten Volumenstrom zeigte sich ein Anstieg der Sensitivität von Arsen um 11,5%, da die Optimierung der Linseneinstellung bei einem Heliumstrom von 100 mL/min durchgeführt wurde. Da das als interner Standard verwendete Ga sich ähnlich verhielt, zeigte der relative Standardfaktor mit 1,1% einen um mehr als Faktor zehn geringeren relativen Anstieg. Dies unterstreicht wiederum die Notwendigkeit der Verwendung von internen Standards bei der Detektion mittels ICP-MS.

Die Quantifizierung mittels IIC zeigte eine hohe Standardabweichung von 2,7%, wobei sich kein systematischer Einfluss des Massenflusses oder der Versuchsreihenfolge zeigte. Daher ist die schlechte Reproduzierbarkeit vermutlich eher auf die Ungenauigkeit der Dosierung mit dem Rotameter zurückzuführen. Es wurde zwar versucht, die Einstellung möglichst präzise vorzunehmen, allerdings zeigte sich eine deutliche Drift des Schwebekörpers.

Die Quantifizierung mittels IIC ergab eine Überbewertung um im Mittel 8,5% des vom Hersteller zertifizierten Wertes, was in guter Übereinstimmung mit den von HITZKE (2005) ermittelten Werten liegt, der dieselbe Standardflasche untersucht hat.

Im Vergleich zu FELDMANN zeigt sich eine schlechtere Reproduzierbarkeit, aber eine deutlich bessere Linearität. Die gemessene Überbewertung von 8,5% liegt knapp innerhalb des vom Hersteller zertifizierten Unsicherheitsbereichs der Arsinkonzentration mit $\pm 9\%$. Da die Quantifizierung der derivatisierten Organometall(oid)standards keine Überbewertung zeigte, ist zu vermuten, dass die Arsinkonzentration über dem zertifizierten Wert liegt. Für eine weitere Untersuchung müsste eine neue Charge des Standards analysiert werden.

6.4 Untersuchung volatiler metall(oid)organischer Verbindungen in der Gasphase einer Deponie

Bei einer sich im Betrieb befindlichen Deponie wurden Gasproben genommen und auf metall(oid)organische Verbindungen hin untersucht. In der Deponie wird vorwiegend Hausmüll, weiterhin auch (in abnehmender Reihenfolge) Straßenkehricht, Sperrmüll, sonstige nicht ausgeschlossene Abfälle, Baustellenabfälle, hausmüllähnliche Gewerbeabfälle, Krankenhausabfälle sowie weitere, kleinere Müllarten gelagert. Die Deponie wurde ausgewählt, da es sich um eine große Deponie (Gesamtvolumen 30 Mio m³) mit einer aktiven Gasfassung handelt und somit im gesammelten Abgasstrom Gasproben, die ein Mittel über die gesamte Anlage darstellen, entnommen werden konnten. Das Deponiegas wird in einem Blockheizkraftwerk thermisch verwertet. Das nach der Verbrennung entstehende Abgas wird nicht gefiltert. Auf eine Beprobung des Abfallfeststoffes wurde aufgrund der Größe und Heterogenität des Deponiekörpers verzichtet.

In den Proben wurden hohe Konzentrationen permethylierter Verbindungen im Bereich von zweistelligen $\mu\text{g}/\text{m}^3$ -Bereich nachgewiesen. Da spätere Untersuchungen zeigten, dass bei einer Traptemperatur von -80°C und einer relativ hohen Flussrate von 1 L/min die leicht flüchtigen Metallhydride in der Sammelfalle durchbrechen können, kann das Vorkommen von Metallhydriden nicht ausgeschlossen werden.

Die Konzentrationen lagen unter den Spitzenwerten der in Deponiegas gemessenen Konzentrationen von über $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (DOPP *et al.* 2004, MITRA *et al.* 2005). Da allerdings der gesamte Gasstrom der Deponie beprobt wurde, liegen die theoretisch ableitbaren Massenströme relativ hoch. Im Vergleich zu den Werten von sechs untersuchten Altdeponien bzw. Altablagerungen (HIRNER 2003) liegen die Konzentrationen um über zwei Größenordnungen höher. Dies ist vermutlich auf die wesentlich geringere biologische Aktivität der untersuchten Altdeponie bzw. Altablagerungen zurückzuführen.

In biologisch hoch aktiven Klärschlammfermentern wurden ebenfalls hohe Konzentrationen volatiler metall(oid)organischer Verbindungen nachgewiesen (FELDMANN 1995, KRUPP 1998, MICHALKE *et al.* 2000). Beim Vergleich des Speziesspektrums ist auffallend, dass in der Deponie nur sehr geringe Mengen Trimethylbismut nachgewiesen werden konnten. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass Bismut vorwiegend aus Personal-Care-Produkten stammt und somit in hohen Mengen in Klärschlamm, nicht aber in dieser Deponie vorhanden war. Bei Deponien, in denen große Mengen Klärschlamm abgelagert wurden, ist ein anderes Bild zu erwarten.

Die hohen Mengen an Organometall(oid)en in einer betriebenen Deponie sind in Hinblick auf die allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TA Siedlungsabfall 1993) überraschend, da diese 1993 in Kraft getretene Vorschrift den Anteil der organischen Substanz (bestimmt als TOC) auf unter 3% (Deponieklasse II) begrenzt. Durch die 2002 in Kraft getretene Verordnung über Deponie- und Langzeitlager (Deponieverordnung DepVO) darf der Anteil der organischen Substanz auf bis zu 6% steigen (Deponieklasse III); gemäß der Abfallablagerungsverordnung (AbfAbIVO 2001) kann der Anteil organischer Substanz bei Abfällen aus der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung (MBA) sogar bis zu 18% betragen. Da der Anteil organischer Substanz für die mikrobielle Aktivität bestimmend ist, dürften in solchen Deponietypen noch höhere Konzentrationen metall(oid)organischer Verbindungen zu erwarten sein.

Das Emissionspotenzial für flüchtige Organometall(oid)e ist als relativ gering einzustufen, da der Deponiekörper größtenteils abgedeckt und das entstehende Deponiegas durch Unterdruck abgesaugt wird. Bei der Verbrennung in (Bio-)Gasmotoren, die als so genannte Lean-Fuel-Motoren bei einem Lambda zwischen 1,45-1,5 gefahren werden, ist ein Zerfall der Verbindungen anzunehmen. Da das entstehende Abgas nicht gefiltert wird, können die Metall(oid)e in anorganischer Form als Stäube emittiert werden. Aufgrund dessen ist die Biomethylierung von Metall(oid)en in Deponien, in denen das Deponiegas abgesaugt und thermisch verwertet wird, vorrangig indirekt als umweltrelevant einzustufen.

Der Massenfluss von permethyliertem Arsen liegt um zwei Größenordnungen unter dem nach TA Luft (2002) bei Ermittlung im Genehmigungsverfahren festgelegten Bagatellmassenstrom von 2,5 g/h. Für andere in dieser Arbeit untersuchte Elemente gibt die TA Luft allgemeine Anforderungen zur Emissionsbegrenzung staubförmiger

anorganischer Stoffe (Tab. 6-6), für Antimon liegt die gemessene Konzentration um einen Faktor 25 unter dem Maximalwert.

Tab. 6-6: Allgemeine Anforderungen zur Emissionsbegrenzung staubförmiger anorganischer Stoffe nach TA Luft (2002)

	maximal zulässiger Massenstrom [g/h]	maximal zulässige Massenkonzentration [mg/m ³]
Selen	2,5	0,5
Zinn	5	1
Antimon	5	1
Tellur	2,5	0,5
Quecksilber	0,25	0,05

Aufgrund der punktuellen Messung in einer Anlage und der nicht optimierten Methodik ist keine Bewertung der Biovolatilisierung hinsichtlich der Emission von Metall(oid)en möglich. Eine detaillierte Untersuchung sowohl flüchtiger Metall(oid)spezies als auch von anorganischen Spezies im Staub vor und nach Verbrennung sollte daher noch insbesondere bei Deponien mit hoher biologischer Aktivität durchgeführt werden.

6.5 Untersuchung metall(oid)organischer Verbindungen in einer Altablagerung und einem Altstandort

Die Konzentrationen methylierter Arsen- und insbesondere Zinnspezies liegen um über eine Größenordnung über den von HIRNER *et al.* (2000) in Altlasten nachgewiesenen Werten. Da keine Angaben über die in der Altlast abgelagerten Stoffe verfügbar waren, kann nicht geklärt werden, ob es sich um anthropogen emittierte Verbindungen oder um in situ durch Biomethylierung bzw. anorganische Methylierung entstandene Verbindungen handelt. Allerdings deutet das gleichzeitige Auftreten der methylierten Verbindungen verschiedener Elemente auf eine Entstehung vor Ort hin.

Diese exemplarischen Untersuchungen zeigen aber, dass Altablagerungen und Altlasten hohe Konzentrationen methylierter Verbindungen aufweisen können, die aufgrund der erhöhten Mobilität in das Grundwasser verlagert werden könnten. Darüber hinaus ist eine Bildung flüchtiger Verbindungen möglich, die allerdings in dieser Studie nicht untersucht werden konnte. Daher sollte untersucht werden, inwieweit die Mobilisierung von Metall(oid)en aus Altlasten durch Biomethylierung beeinflusst wird.

6.6 Untersuchung der Biomethylierung von Metall(oid)en in Kompost

Sowohl in Klärschlammfermentern (FELDMANN 1995, MICHALKE *et al.* 2000), aktiven Mülldeponien, biologisch aktiven Altlasten als auch Kompost können hohe Konzentrationen methylierter Metall(oid)verbindungen im zwei- bis dreistelligen $\mu\text{g/kg}$ - bzw. $\mu\text{g/m}^3$ -Bereich nachgewiesen werden. Damit liegen die Konzentrationen deutlich über den in naturnahen Habitaten üblicherweise nachzuweisenden Konzentrationen.

Im weiteren Verlauf der Arbeit stellte sich die Frage, welches Kompartiment detailliert untersucht werden sollte. Deponien und Altlasten sind sehr heterogen und daher nur mit großem Aufwand repräsentativ zu beproben. Darüber hinaus sind die Inputmaterialien sehr heterogen; unterschiedliche Standorte sind nur schwer miteinander vergleichbar, weshalb die Ergebnisse kaum übertragbar sind.

Intensive Biomethylierung und das Auftreten hoher Konzentrationen metall(oid)organischer Verbindungen wurden bisher überwiegend in anaeroben Systemen beschrieben. Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Szenarien handelt es sich bei der Kompostierung, insbesondere bei zwangsbelüfteten Kompostierungsanlagen, um einen vorwiegend aeroben Prozess. Im Kompost treten zwar anaerobe Mikrokompartimente auf, in denen es sogar zu einer Bildung von Methan kommen kann, der Anteil am gesamten Stoffwechselumsatz ist aber gering. Deshalb ist die Untersuchung der Biomethylierung in Kompost von besonderem Interesse.

Darüber hinaus hat die Untersuchung der Biomethylierung in Kompost deutliche technische Vorteile, die Kompost zu einem interessanten Modellsystem machen könnten. Während die Biomethylierung im Allgemeinen relativ langsam abläuft und die effektiven Konzentrationen vom Gleichgewicht von Methylierung und Demethylierung bestimmt werden, zeigten die Konzentrationen metall(oid)organischer Verbindungen in Kompost einen Anstieg innerhalb einer Woche um mehr als vier Größenordnungen. Die Kompostierung ist ein vergleichsweise gut definierbarer Prozess, bei dem es zu einer sukzessiven Abfolge von Mikroorganismengemeinschaften kommt. Dies ist von besonderem Interesse, da Mikroorganismen sehr große Unterschiede in der Fähigkeit zur Biomethylierung zeigen. Im Vergleich zu Abfalldeponien oder Altlasten ist Kompost durch die intensive Durchmischung relativ homogen und kann mit geringem technischem Aufwand im Labormaßstab untersucht werden.

Ein weiteres Argument, die Biomethylierung im Kompost zu untersuchen, liegt in der Expositionsgefährdung von Menschen durch Organometall(oid)e. Während die

entstehende Gasphase in Klärschlammfermentern und Deponien gefasst ist und der Verbrennung zugeführt wird, ist bei der großtechnischen Kompostierung eine direkte Exposition der Arbeiter in den Kompostierungshallen gegeben. Darüber hinaus besteht auch bei Gartenkomposten die Möglichkeit der Exposition des Menschen. Bei Ausbringung des Komposts auf landwirtschaftliche Flächen können Organometall(oid)e in die Umwelt emittiert werden.

6.6.1 Screening von Kompostierungsanlagen

Ausgangspunkt der hier vorliegenden Untersuchung metall(oid)organischer Verbindungen in Kompost war eine Screeninguntersuchung von 34 Kompostierungsanlagen in Zusammenarbeit mit dem Landesumweltamt von Nordrhein-Westfalen. Die Proben zeigten mit Maximalwerten von über 100 µg/kg metall(oid)organischen Verbindungen überraschend hohe Konzentrationen. Die hohen Konzentrationen metall(oid)organischer Verbindungen im Prozesswasser zeigten, dass diese Spezies gut über die Wasserphase verlagerbar sind. Dies wurde auch über Extraktionsversuche mit Wasser bestätigt (vgl. 5.2).

Da die Betreiber der Werke sensibel auf Analysen in den Anlagen reagieren, musste die Probennahme durch das LUA NRW durchgeführt werden und die Proben anonymisiert untersucht werden. Aufgrund dessen waren bis auf die Angabe der Abfallart, die in dem Werk vorwiegend kompostiert wird, praktisch keine Angaben über die Kompostwerke verfügbar. Darüber hinaus fehlen die Angaben über das Alter der beprobten Kompostmieten. Für die Bestimmung des Rottegrads war nicht ausreichend Material vorhanden.

Die Ursache der großen Spannbreite im Organometall(oid)gehalt in den untersuchten Kompostwerken konnte daher aufgrund der vorhandenen Datenlage nicht aufgeklärt werden. Weder die eingesetzte Abfallart noch der Gesamtgehalt an Metall(oid)en wies eine Korrelation mit den Organometall(oid)gehalten auf. Spätere Untersuchungen zeigten hohe Konzentrationen metall(oid)organischer Verbindungen während der Heißphase der Kompostierung und einen deutlichen Abfall der Konzentrationen in der Nachrotte (vgl. 5.6.2). Da in Werken, die mit geschlossenen Verfahren arbeiten (Tunnel-, Zeilenkompostierung, Boxen- und Containerverfahren), die Phase der Heißrotte in der Regel aus verfahrenstechnischen Gründen nicht ohne großen technischen Aufwand beprobt werden kann, ist zu vermuten, dass die niedrigen Konzentrationen in vielen Proben darauf zurückzuführen sind, dass in diesen

Fällen Kompost in der Nachrotte beprobt wurde, bei dem die metall(oid)organischen Verbindungen bereits wieder abgebaut wurden.

6.6.2 Zeitaufgelöste Untersuchung eines Kompostwerks

Da die Aussagekraft der Screeninguntersuchung durch die mangelnden Angaben über die Werke und die beprobten Kompostmieten nur begrenzt war, wurde ein Kompostwerk exemplarisch detailliert beprobt. Dafür wurde ein Kompostwerk mit Mietenkompostierung ausgewählt, da hier die Beprobung von Kompostmieten unterschiedlicher Kompostierungsdauer problemlos möglich war. Die weiteren Vorteile des Werkes lagen darin, dass die Kompostierung in einer Halle geschützt gegen Witterungseinflüsse durchgeführt wurde und die Mieten regelmäßig mechanisch umgesetzt wurden, was zu einer verbesserten Homogenität der Mieten führt. Die in dem Werk eingesetzte Saugbelüftung ermöglichte die Beprobung der gesamten Abluft der Anlage.

In dem Kompost wurden trotz einer eher geringen Arsenbelastung hohe Konzentrationen von bis zu 170 µg/kg methylierter Verbindungen gemessen. Die relative Konstanz der Konzentrationen im Verlauf der Heißphase ist überraschend, da innerhalb der ersten Woche die Konzentrationen um über drei Größenordnungen ansteigen und im Verlauf der Heißrotte um über zwei Größenordnungen wieder fallen. Dies könnte darauf hindeuten, dass entweder der Abbau bei hohen Temperaturen gehemmt wird oder es zu einer Gleichgewichtseinstellung zwischen Auf- und Abbau kommt. Eine Untersuchung eines anderen Kompostwerks durch RAABE *et al.* (2005) zeigte vergleichbare Element- und Speziesmuster sowie eine ähnliche zeitliche Entwicklung der Konzentrationen.

Der deutliche Abfall der Konzentration metall(oid)organischer Verbindungen in der Nachrotte ist vermutlich auf die trockene Lagerung, die geringen Temperaturen und die sinkende mikrobiologische Aktivität zurückzuführen. Da der Abbau für die meisten Spezies ähnlich abläuft, ist ein mikrobiologischer Abbau zu vermuten.

Sowohl in den Mieten als auch in der Abluft der Anlage konnten volatile metall(oid)organische Verbindungen nachgewiesen werden. In Kompostwerken, in denen entweder keine oder Druckbelüftung durchgeführt wird, ist mit metall(oid)organischen Verbindungen in der Hallenluft zu rechnen, denen die Belegschaft des Kompostwerks ausgesetzt wäre. Aufgrund der hohen Abluftmenge von 60000 m³/h ergäbe sich eine Emission von 2,6 mg As als Trimethylarsin pro Stunde

bzw. 2,3 g pro Jahr. Dies liegt unterhalb der Werte der Deponie, allerdings ist in Kompostwerken keine Verbrennung nachgeschaltet.

Nach dem Biofilter konnten keine metall(oid)organischen Verbindungen mehr nachgewiesen werden. Allerdings ist zu beachten, dass an dieser Stelle keine repräsentative Beprobung möglich war, weshalb bisher keine belastbare Aussage über eine Emission möglich ist. Ob metall(oid)organische Verbindungen im angeschlossenen Biofilter zurückgehalten werden, müsste durch weitere Analysen untersucht werden.

6.6.3 Untersuchung der Biomethylierung in Gartenkompostern

Aufgrund der schlechten Zugänglichkeit in Kompostwerken und der geringen Möglichkeit zur Kontrolle der Rahmenparameter wurde eine detailliertere Untersuchung der Biomethylierung von Metall(oid)en in Kompost mit Hilfe von Modellsystemen im Labormaßstab durchgeführt. Als erstes Modell wurden kommerziell erwerbbarer Gartenkomposter eingesetzt. Zur besseren Vergleichbarkeit mit industriellen Kompostierungsanlagen wurde als Ausgangsmaterial Biomüll aus dem Kompostwerk eingesetzt, das zeitaufgelöst beprobt wurde (vgl. 5.6.2).

Bei den Gartenkompostern zeigte sich aufgrund der kühlen Witterung und mangelnden Strukturstabilität des Ausgangsmaterials nur eine geringe Selbsterhitzung mit Maximaltemperaturen von 40°C. Trotz der geringen Selbsterhitzung wurden in einem Zeitraum von drei Wochen hohe Mengen methylierter As-, Sb-, Sn- und Te-Verbindungen gebildet.

Obwohl durch Zumischung des Zechenbodens zu dem Biomüll die Metall(oid)konzentration für As, Sn, Sb und Te um einen Faktor 2-5 erhöht wurden, zeigte sich kein signifikanter Anstieg der Konzentration methylierter Verbindungen. Dies ist vermutlich auf die schlechte Verfügbarkeit der Metall(oid)e im Zechenboden zurückzuführen. Darüber hinaus stiegen die Konzentrationen methylierter Arsen- und Antimonverbindungen in den ersten beiden Wochen bei den Ansätzen mit Boden langsamer an als bei dem Ansatz mit reinem Biomüll. Dies könnte auf eine Hemmung der Mikrobiozönose durch den hohen Gehalt organischer oder anorganischer Schadstoffe im Zechenboden zurückzuführen sein.

Nach Addition von anorganischem Bismut wurden in der Gasphase geringe Mengen von volatillem TMBi detektiert, was zeigt, dass in Kompost auch Bi methyliert

werden kann. Teilmethylierte Bi-Spezies sind vermutlich für eine Derivatisierung mittels Hydridgenerierung zu labil.

Nach den Versuchen in Gartenkompostern wurde die Bildung metall(oid)organischer Verbindungen bei der Kompostierung mit Hilfe des neu entwickelten Laborreaktors von MENZEL (2005) untersucht (vgl. 6.6.4). Als Ausgangsmaterial diente wie bei den Versuchen mit den Gartenkompostern Biomüll aus dem Werk, das detailliert beprobt wurde. In Abb. 6-4 wurden die maximal ermittelten Konzentrationen metall(oid)organischer Verbindungen im Kompostwerk, den Gartenkompostern sowie dem Laborreaktor miteinander verglichen.

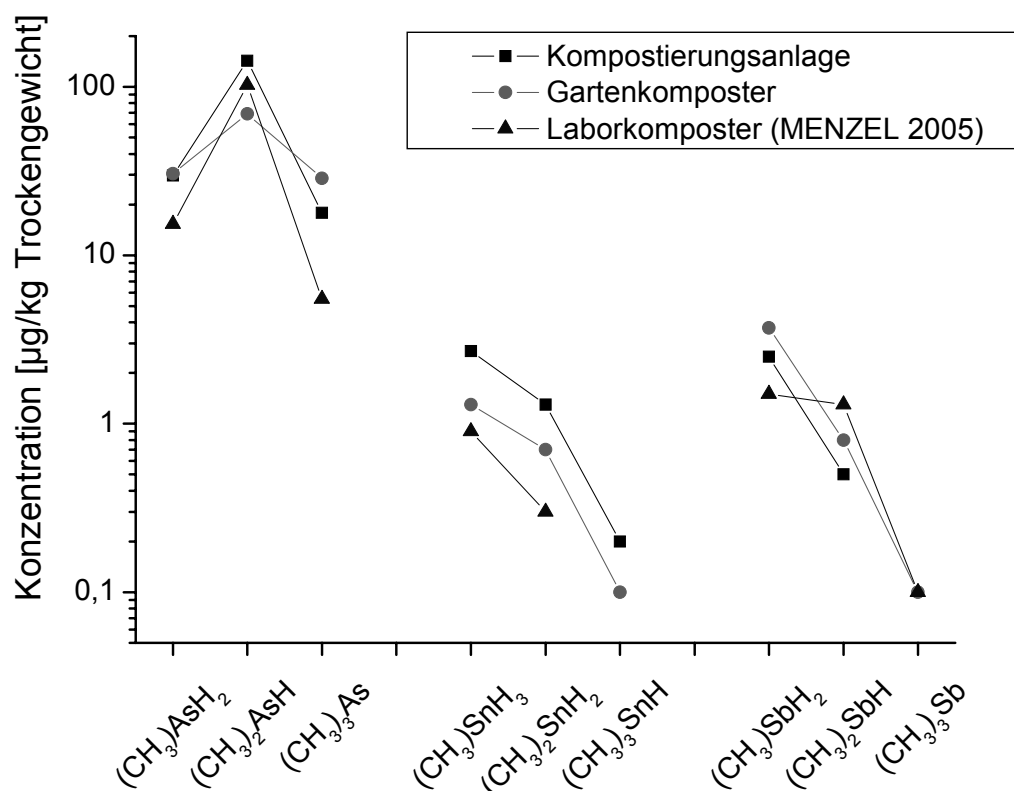


Abb. 6-4: Vergleich der maximal nachgewiesenen Konzentrationen metall(oid)organischer Verbindungen in Kompost in Abhängigkeit von der Kompostierungsmethode

In den Gartenkompostern und den Laborreaktoren wurde der Biomüll aus dem Kompostwerk als Ausgangsmaterial eingesetzt, allerdings waren die Kompostierungsbedingungen deutlich unterschiedlich. Im Kompostwerk wurde eine Saugbelüftung verwendet und der Kompost regelmäßig durchmischt und bewässert, während bei den Gartenkompostern keine Zwangsbelüftung verwendet und der Kompost nicht durchmischt wurde. Bei den Gartenkompostern zeigte sich nur eine geringe Selbsterhitzung mit Maximaltemperaturen von lediglich 40°C. Die Kompostierung in den Laborreaktoren zeigte eine Selbsterhitzung bis über 60°C, allerdings war die Dauer

der Heißphase relativ kurz. Dies war auf eine Vernässung des Substrats zurückzuführen, die durch rekondensierendes Wasser an dem in diesem Versuch nicht isolierten Deckel erzeugt wurde.

Aufgrund der stark unterschiedlichen Bedingungen ist es überraschend, dass sowohl die absoluten Konzentrationen als auch die Methylierungsmuster gut miteinander vergleichbar sind. Dies lässt darauf schließen, dass die hohen Biomethylierungsraten nicht durch Besonderheiten der technischen Kompostierung verursacht werden. Auch die hohen Temperaturen scheinen keine Voraussetzung für eine hohe Methylierungsrate zu sein. Allerdings ist der verzögerte Konzentrationsanstieg der Gartenkomposter vermutlich auf die geringe Selbsterhitzung zurückzuführen.

In der Gasphase des Laborreaktors konnte im Vergleich zu den anderen Versuchsreihen höheren Konzentrationen von bis zu $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Trimethylarsin nachgewiesen werden. Dies könnten auf die aufgrund der Druckbelüftung bessere Probenahme zurückzuführen sein. Bei der Bestimmung volatiler Spezies zeigte sich bei Verwendung des druckbelüfteten Laborkompostmodells sowohl in dieser Arbeit als auch bei MENZEL (2005) und REBLING (in Vorbereitung) eine gegenüber der Entnahme aus den Kompostmieten im Kompostwerk und in den Gartenkompostern bessere Reproduzierbarkeit. Die relativen Standardabweichungen lagen allerdings ebenso wie bei der Beprobung der Deponie typischerweise zwischen 10-30%. Da durch die Druckbelüftung ein kontinuierlicher Gasstrom und somit eine reproduzierbare Probenahme gewährleistet wurde, ist die verbleibende Varianz vermutlich auf die zum Transport verwendeten Kryofallen zurückzuführen. Diese Fallen haben eine sehr unterschiedliche Nutzungsdauer, weshalb unterschiedlich hohe Verluste zu vermuten sind. Dieses Problem könnte durch eine gleichmäßige Verwendung begrenzt werden, allerdings sind Fehler durch die Variabilität der Kryofallen nicht auszuschließen.

Alternativ können die Proben in teflonbeschichteten Gasbeuteln (Tedlarbags®) in das Labor transportiert werden (HAAS 2005). Eigene Untersuchungen zeigten, dass mit diesem Verfahren eine wesentlich bessere Reproduzierbarkeit (relative Standardabweichungen typischerweise 5-15%) erreicht werden kann. Allerdings muss hierbei eine zeitnahe Messung sowie ein einheitlicher Proben transport gewährleistet werden, um systematische Fehler durch Degradation zu minimieren, was bei kontinuierlichen Probenahmen nur schwierig realisierbar ist.

6.6.4 Entwicklung eines Labormodells zur Untersuchung der Biomethylierung

Obwohl die Versuche mit den Gartenkompostern zu dem Kompostwerk gut vergleichbare Ergebnisse zeigten, war für die Untersuchung der Biomethylierung in Kompost die Entwicklung eines Laborreaktors notwendig, da sich die Gartenkomposter nur unzureichend selbst erhitzen und stark von den Umgebungsbedingungen abhängig sind. Darüber hinaus können sich bei den nicht zwangsbelüfteten Gartenkompostern vertikale Konzentrationsunterschiede der Sauerstoffsättigung einstellen. Daher wurden isolierte Plexiglaszylinder mit einem Volumen von 100 L eingesetzt (Abb. 6-5). Zur Simulation der Zwangsbelüftung in Kompostwerken und zur Erreichung einer möglichst hohen vertikalen Homogenität des Komposts wurde eine regulierbare Druckbelüftung mit einem Volumenfluss von ca. 1,28 L/min verwendet. Ein weiterer wesentlicher Vorteil der Druckbelüftung lag darin, die Gasphase reproduzierbar beproben zu können, da so ein kontinuierlicher Gasstrom gewährleistet werden konnte.

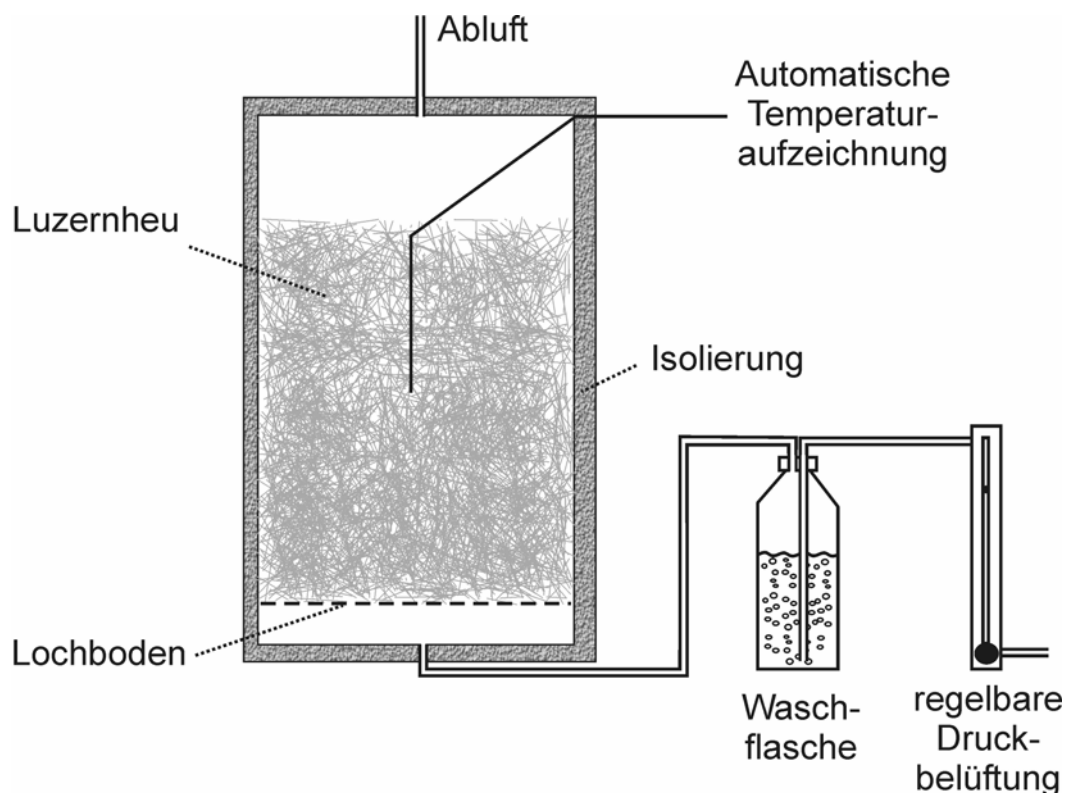


Abb. 6-5: Schematischer Aufbau des Laborreaktors im Technikums-Maßstab

Darüber hinaus ist Biomüll für die Untersuchung der Biomethylierung kein ideales Ausgangsmaterial, da aufgrund der Heterogenität die Repräsentativität und Reproduzierbarkeit der Probenahme verschlechtert wird. Für die Vergleichbarkeit von Experimenten sowie der Möglichkeit der Wiederholbarkeit durch andere Experimentato-

ren ist außerdem eine Standardisierung des Ausgangsmaterials unerlässlich, was mit Biomüll nur schwer zu erreichen ist.

Für eine tiefer gehende Untersuchung der Biomethylierung in Kompost war daher die Entwicklung eines standardisierten Inputmaterials notwendig. Das Material sollte in großer Menge in einer möglichst gleichbleibenden Zusammensetzung zur Verfügung stehen. Darüber hinaus sollte das Ausgangsmaterial zur Verbesserung der analytischen Reproduzierbarkeit möglichst homogen sein, eine geringe Metall(oid)belastung aufweisen und bei Kompostierung ein hohes Temperaturmaximum zeigen. Es wurden verschiedene Inputmaterialien auf ihre Eignung als Standardkompost getestet und die relative Feuchte variiert (MENZEL 2005). Dabei erwies sich Luzernheu bei einem Wassergehalt von 50% als das am besten geeignete Ausgangsmaterial, da hierbei die höchsten Temperaturen erreicht wurden. Darüber hinaus wird dieses Material als Pferdefutter verwendet und ist daher getrocknet in industrieller Qualität ganzjährig erhältlich und weist lediglich eine geringe Belastung mit Metallen auf. Die Zugabe von 15 Gewichtsprozent Buchenspänen erwies sich zum Erhalt der Struktur während der Kompostierung als notwendig.

Die Untersuchung der Temperaturkurve zeigt, dass mit Hilfe des Laborkompostmodells eine für die Kompostierung ausreichende Maximaltemperatur erreicht wird, allerdings ist die Dauer der Heißphase nicht ideal. Die kurze Ausprägung der Heißrotte ist neben dem verwendeten Inputmaterial vermutlich darauf zurückzuführen, dass der druckbelüftete Kompost trotz befeuchteter Zuluft im Kompostierungsverlauf immer mehr austrocknet. Die Temperaturkurve zeigt außerdem, wie in der Kompostierung in geringer Ausprägung häufig vorkommend, zwei aufeinander folgende Maxima. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass in der ersten Phase leicht metabolisierbare Kohlenwasserstoffe abgebaut werden und für den Abbau der komplexeren Komponenten eine Umstellung der Mikroorganismengesellschaften notwendig ist. Die ungewöhnlich starke Ausprägung des lokalen Minimums wurde vermutlich durch die relativ geringen Temperaturen in der Versuchshalle verursacht, da bei REBLING (in Vorbereitung) bei Wiederholungsversuchen mit höherer Hallentemperatur die Ausprägung geringer war.

Die Konzentrationen metall(oid)organischer Verbindungen in ohne Metallzugabe kompostiertem Luzernheu lagen bei maximal 14 µg/kg (MENZEL 2005). Wegen des geringen Gehalts ist das Material gut geeignet, um die Biomethylierung von zudotierten Metall(oid)en zu untersuchen.

6.6.5 Zeitaufgelöste Untersuchung der Bildung metall(oid)organischer Verbindungen während der Kompostierung

Die bisherigen Untersuchungen des Kompostwerks, der Gartenkomposter und des Laborkomposters zeigten eine intensive Bildung metall(oid)organischer Verbindungen innerhalb der ersten Woche. Dies wurde auch von MENZEL (2005) für die Kompostierung von standardisiertem Inputmaterial bestätigt. Aufgrund dessen wurde mit Hilfe des Laborreaktors die Entstehung metall(oid)organischer Verbindungen in der ersten Woche der Kompostierung mit höherer Zeitauflösung untersucht.

Im Vergleich zum Biomüll zeigten sich zu Beginn der Kompostierung von dem als standardisierten Inputmaterial verwendeten Luzernheu äußerst geringe Konzentrationen. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass der Biomüll bereits während der Abfallsammlung gelagert wird. Der gegenüber der Kompostierung von Biomüll (MENZEL 2005) schnellere Temperaturanstieg lässt auf einen hohen Anteil leicht abbaubarer Stoffe im Luzernheu schließen.

Die Konzentrationen methylierter Arsen- und Tellurverbindungen zeigen eine Zunahme um über zwei Größenordnungen zwischen dem dritten und dem siebten Tag. Überraschenderweise korreliert der Konzentrationsverlauf der Biomethylierung nicht mit dem ersten Anstieg der Temperatur und somit mit der allgemeinen biologischen Aktivität, da die Konzentrationen erst nach dem ersten Temperaturmaximum deutlich ansteigen. Dies konnte von REBLING (in Vorbereitung) bei vergleichbaren Versuchen mit einer erhöhten Beprobungsdichte und –dauer bestätigt werden. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass das Redoxpotenzial im Standardkompost innerhalb der ersten drei Tage von +100 mV auf -100 mV sinkt und danach zwei Wochen auf diesem Niveau bleibt (MENZEL 2005). Auch bei der Kompostierung des Biomülls traten die höchsten Konzentrationen erst nach Erreichen negativer Redoxwerte auf (MENZEL 2005). Neben der Änderung der Redoxbedingungen könnten die geringen Konzentrationen auch auf eine geringere Biomethylierungsaktivität der Mikroorganismengesellschaft während des ersten Temperaturmaximums hindeuten.

Die stetige Entwicklung und die geringen relativen Standardabweichungen lassen auf eine gut reproduzierbare Probennahme und ein hinreichend homogenes Probenmaterial schließen. Insgesamt scheint das standardisierte Inputmaterial somit für die zeitaufgelöste Untersuchung der Biomethylierung in Kompost gut geeignet zu sein. Wegen der hohen Biomethylierungsraten von Metall(oid)en wurde von einer weiteren Optimierung des Ausgangssubstrates abgesehen. In der Prozessführung

besteht allerdings noch Entwicklungsbedarf, insbesondere zeigt sich trotz Anfeuchtung der Zuluft mit Hilfe einer Waschflasche eine zunehmende Austrocknung des Materials. Auch eine Erhöhung der Wassertemperatur in der Waschflasche zeigte keine wesentliche Verbesserung (REBLING in Vorbereitung). Daher ist eine regelmäßige Befeuchtung und Umsetzung der Komposter empfehlenswert.

In der Gasphase wurden vergleichsweise hohe Konzentrationen von Trimethylarsin nachgewiesen, die von MENZEL (2005) und REBLING (in Vorbereitung) bestätigt werden konnten. Über dem Volumenfluss der Druckbelüftung kann ein hoher Gesamtfluss von 50 bzw. 70 µg Trimethylarsin pro Tag abgeleitet werden, was einer täglichen Volatilisierungsrate von ca. 0,4‰ bezogen auf die Ausgangsmenge Arsen im Feststoff entspricht.

Aufgrund des stabilen Signals der verwendeten internen Standards (^{69}Ga , ^{89}Y , ^{103}Rh und ^{205}Tl) sowie des schwer ionisierbaren ^{129}Xe ist eine Veränderung der Ionisierungsbedingungen im Retentionszeitenbereich von Trimethylarsin nicht anzunehmen. Des Weiteren war auch das Signal von ^{35}Cl , das mit ^{40}Ar eine molekulare isobare Interferenz auf der Masse 75 bilden kann, konstant. Daher ist davon auszugehen, dass tatsächlich Trimethylarsin in der Probe vorlag.

Allerdings kann wegen der hohen Standardabweichungen trotz allem eine Beeinflussung des ^{75}As -Signals durch organische Interferenzen nicht ausgeschlossen werden. Aufgrund dessen sollte bei weiteren Untersuchungen die Quantifizierung mit Hilfe eines gasförmigen Trimethylarsinstandards abgesichert werden, der aus Trimethylarsenoxid über Hydridgenerierung erzeugt und in Tedlarbags[®] gelagert werden kann (HAAS 2005). Mit Hilfe dieses gasförmigen Standards kann einerseits eine Standardaddition durchgeführt werden, darüber hinaus kann der EI-MS-Detektor als zusätzliche Quantifizierungsmethode eingesetzt werden. Für eine quantitative Abschätzung der Emission wäre weiterhin eine kontinuierliche Online-Messung des volatilen Gesamtarsens sinnvoll. Hierfür könnte die Atomfluoreszenzspektroskopie (AFS) eingesetzt werden, mit der flüchtige Arsenspezies bei direkter Injektion in die Flamme im unteren ng/L-Bereich nachgewiesen werden können (DIAZ-BONE und HITZKE in Vorbereitung)

6.6.6 Abhängigkeit der Biomethylierung von den eingesetzten Metall(oid)en und Konzentrationen

Für Parameterstudien war ein einfacheres Modell notwendig, um eine hohe Zahl von parallelen Ansätzen zu ermöglichen. Aufgrund dessen wurden von MENZEL (2005) vakuumisolierte Dewargefäße mit einem Volumen von zwei Litern eingesetzt, die standardmäßig für Selbsterhitzungsversuche von Kompost verwendet werden (nach LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT ABFALL 1995). Aufgrund des geringen Volumens wurden die Ansätze über einen Zeitraum von ca. zwei Wochen kompostiert und anschließend beprobt.

In zwei Versuchsreihen wurden einerseits verschiedene Kombinationen von Metall(oid)en zusammen kompostiert (Tab. 6-7), andererseits Arsenkonzentrationen zwischen 1 und 100 mg/kg variiert (Tab. 6-8). Die Versuche und die Konzentrationsbestimmung der Organometall(oid)e wurden von MENZEL (2005) mit den gleichen Metall(oid)en wie in der zeitaufgelösten Untersuchung durchgeführt (vgl. 4.6.4), zusätzlich wurde pentavalentes Arsen (als Natriumarsenat) eingesetzt. Die Konzentrationsbestimmung der Organometall(oid)e in dem Ansatz mit 50 mg/kg As aus Tab. 6-8 konnte in dieser Arbeit reproduziert und durch Standardaddition abgesichert werden (vgl. 6.1.6). Die relative Trockenmasse, der Glühverlust und die Gesamtmetallkonzentration nach Kompostierung wurden im Rahmen dieser Arbeit an den bei -20°C gelagerten Proben bestimmt.

Die Dewargefäße zeigten reproduzierbare und mit den druckbelüfteten Laborkompostmodellen in Bezug auf Maximaltemperatur und Erhitzungsdauer vergleichbare Temperaturkurven (MENZEL 2005). Vermutlich aufgrund der besseren Isolierung zeigte sich eine gleichmäßigere Heißphase ohne lokales Temperaturminimum. Ein deutlicher Unterschied zeigte sich in der Entwicklung der relativen Feuchte. Während der druckbelüftete Kompost im Kompostierungsverlauf immer mehr austrocknet, stieg die relative Feuchte der Komposte in den Dewargefäßen in der zweiten Versuchsreihe auf Werte zwischen 58-66%. Die deutliche Vernässung in der ersten Versuchsreihe mit relativen Feuchten von ca. 80% und insbesondere die Zunahme der Gesamtmetallkonzentration um einen Faktor von 4-6 gegenüber der Ausgangskonzentration waren allerdings äußerst überraschend. Da wegen der Austrocknung der Deckschicht nur der untere Teil des Dewargefäßes beprobt wurde, wurden beide Effekte vermutlich dadurch verursacht, dass in dieser Versuchsreihe die Quellzeit zu kurz gewählt wurde und daher Wasser nach unten sickern konnte.

Tab. 6-7: Konzentrationen methylierter Metall(oid)spezies nach 17-tägiger Kompostierung von Standardinputmaterial mit unterschiedlichen Kombinationen von Metall(oid)en. Die Bestimmung erfolgte über pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS durch MENZEL (2005). Die relative Trockenmasse, der Glühverlust und die Gesamtmetallkonzentration der Proben nach Kompostierung wurden im Rahmen dieser Arbeit bestimmt.

Konzentration [$\mu\text{g/kg}$ Trockengewicht]	As(III), Ge, Te, Sn, Sb	As(V), Ge, Te, Sn, Sb	Ge, Te, Sn, Sb	As(III)	Sb	Te
rel. Feuchte	66%	63%	60%	58%	66%	61%
Glühverlust	90%	91%	91%	93%	93%	92%
As- Zugabe Ansatz	50.000	50.000	0	50.000	0	0
As-Konzentration nach Kompostierung	53.853	47.830	162	70.485	175	102
Summe methylierter As-Spezies	24.241	22.386	5	39.696	k.A.	k.A.
Methylierungsrate As	45,01%	46,80%	3,05%	56,32%	-	-
Sn-Zugabe Ansatz	5.000	5.000	5.000	0	0	0
Sn-Konzentration nach Kompostierung	5.645	4.462	5.019	131	60	128
Summe methylierter Sn-Spezies	1,2	0,2	0,3	k.A.	k.A.	k.A.
Methylierungsrate Sn	0,02%	0,01%	0,01%	-	-	-
Sb-Zugabe Ansatz	5.000	5.000	5.000	0	5.000	0
Sb-Konzentration nach Kompostierung	3.645	3.586	5.065	12	6.028	23
Summe methylierter Sb-Spezies	1,5	0,8	0,4	k.A.	0,6	k.A.
Methylierungsrate Sb	0,04%	0,02%	0,01%	-	0,01%	-
Te-Zugabe Ansatz	5.000	5.000	5.000	0	0	5.000
Te- Konzentration nach Kompostierung	3.365	4.230	5.627	3	5	4.974
Summe methylierter Te-Spezies	159	132	13	k.A.	k.A.	7
Methylierungsrate Te	4,72%	3,13%	0,23%	-	-	0,14%

Tab. 6-8: Konzentration methylierter Arsenverbindungen nach 15-tägiger Kompostierung von Standardinputmaterial mit unterschiedlichen Arsenkonzentrationen (eingesetzt als Natrium(meta)arsenit). Die Bestimmung erfolgte über pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS durch MENZEL (2005). Die relative Trockenmasse, der Glühverlust und die Gesamtmetallkonzentration der Proben nach Kompostierung wurden im Rahmen dieser Arbeit bestimmt.

Konzentration [$\mu\text{g/kg}$ Trockengewicht]	Kompost 1000 $\mu\text{g/kg}$	Kompost 7500 $\mu\text{g/kg}$	Kompost 25000 $\mu\text{g/kg}$	Kompost 50000 $\mu\text{g/kg}$	Kompost 75000 $\mu\text{g/kg}$	Kompost 100000 $\mu\text{g/kg}$
rel. Feuchte	79%	80%	82%	79%	79%	82%
Glühverlust	87%	88%	86%	89%	89%	89%
As- Zugabe Ansatz	1.000	7.500	25.000	50.000	75.000	100.000
As- Konzentration nach Kompostierung	5.919	45.849	132.862	216.646	442.156	556.409
Summe methylierter Arsenspezies	1.057	9.627	48.267	80.237	80.855	156.247
Methylierungsrate	17,9%	21,0%	36,3%	37,0%	18,3%	28,1%

Die von MENZEL nachgewiesenen Konzentrationen methylierter Arsenverbindungen liegen mit über 100 mg/kg um drei Größenordnungen über den sonst in Komposten

gemessenen Werten. Die Methylierungsraten lagen mit Werten zwischen 18 und 56% ebenfalls außergewöhnlich hoch. Der Versuch mit pentavalentem Arsen zeigte zu trivalenten Arsenspezies vergleichbare Methylierungsraten. Da sowohl die erreichte Maximaltemperatur als auch die Dauer der Selbsterhitzung durch hohe Arsenkonzentrationen nicht signifikant beeinflusst wurden, scheint die Mikrobiozönose im Kompost nicht wesentlich gehemmt zu werden. Auch eine Veränderung der Zusammensetzung der Mikrobiozönose konnte durch Analyse der mikrobiellen Phospholipidfettsäuren nicht nachgewiesen werden (BAUMBACH 2004). Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass im Kompost die Biomethylierung von Arsen hauptsächlich durch die Menge des für die Mikroorganismen verfügbaren Metall(oid)s limitiert ist. Die in den Dewarversuchen ermittelten Umsatzraten liegen über den in den Laborkompostern ermittelten Werten (MENZEL 2005), was durch die höhere relative Feuchte verursacht werden könnte.

Bei der Biomethylierung von Tellur zeigte sich ein deutlicher Einfluss durch andere Metall(oid)e. Während bei alleiniger Gabe von 5 mg/kg Tellur lediglich 7 µg/kg in methylierte Verbindungen umgewandelt wurden, zeigte sich nach Zugabe von je 5 mg/kg Germanium, Zinn und Antimon eine Verdopplung, nach Zugabe von 50 mg/kg dreiwertigem bzw. fünfwertigem Arsen sogar eine Verzwanzigfachung der Konzentration von Dimethyltellur. Die Förderung der Biomethylierung von Tellur wurde bereits für Selen beschrieben (VAN FLEET-STALDER und CHASTEEN 1998), die Förderung der Biomethylierung durch Arsen wurde ebenfalls für Antimon beschrieben (ANDREWES *et al.* 2000, HARTMANN *et al.* 2003).

Im Gegensatz zu Arsen und Tellur zeigten die anderen untersuchten Metall(oid)e wesentlich geringere Umsatzraten. Bei dem in einer Konzentration von 5 mg/kg eingesetzten Kaliumantimon(III)-Tartrat konnte nur eine geringe Bildung methylierter Verbindungen von 1,2 µg/kg festgestellt werden, obwohl Antimon bei den Kompostierungsversuchen in Gartenkompostern deutlich höhere Umsatzraten erreichte und Kaliumantimon(III)-Tartrat bei Experimenten mit Pilzen hohe Umsatzraten zeigte (ANDREWES *et al.* 1999). Da auch bei den Versuchen mit Biomüll wesentlich höhere Methylierungsraten auftraten, sollten die Versuche mit einer anderen Antimonspezies wie z.B. Kaliumhexahydroxyantimon wiederholt werden.

Auch Zinn zeigte nur eine sehr geringe Methylierungsrate. Für Germanium konnte keine Bildung metall(oid)organischer Verbindungen nachgewiesen werden.

6.7 Vergleichende Diskussion und Ausblick

6.7.1 Stand und Ausblick der Entwicklung der pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS

Die pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS wurde für die simultane Untersuchung der methylierten Verbindungen mehrerer Elemente entwickelt. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass durch Verwendung eines pH-Gradienten die effiziente Derivatisierung von Spezies mit weit auseinander liegenden pH-Optima in einer Analyse möglich ist. Für alle untersuchten methylierten Organometall(oid)standards konnte eine annähernd gleiche Signalstärke erreicht werden, was bei einer einzelnen Säurekonzentration nicht erreichbar ist (LE *et al.* 1994). Das Konzept der Verwendung eines pH-Gradienten während der Hydridgenerierung ist nach der Kenntnis des Autors noch nicht publiziert worden. Die Methode erlaubt die simultane Analyse methylierter As-, Sb-, Sn- und Te-Spezies, auch methylierte Ge- und Hg-Spezies konnten mit dieser Methode detektiert werden (DÜSTER 2005, BROCKHAUS 2005). MBSn und DBSn als Marker für anthropogene Organozinnverbindungen können mit erfasst werden. Die Methode ist vergleichsweise schnell und einfach, durch Automatisierung der Reagenzienzugabe konnte eine deutlich erhöhte Reproduzierbarkeit erreicht werden.

Die pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS-Methode wurde ursprünglich als semiquantitative Screeningmethode konzipiert. Aufgrund der hohen Wiederfindungsraten von Standardsubstanzen auch nach Addition zu Kompost scheint diese Methode aber auch für quantitative Untersuchungen gut geeignet zu sein. Allerdings ist eine Validierung der Methode in anderen Matrices, insbesondere anderen Abfallarten sowie Böden, dringend erforderlich.

Einige Ergebnisse deuten darauf hin, dass bei der pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS noch Optimierungsbedarf besteht. Die über Rezirkulationsexperimente nachgewiesene Degradationsrate der Spezies im gaschromatographischen System liegt zwar niedriger als in Vergleichsarbeiten, zeigt aber für teilmethylierte Antimonspezies unzufriedenstellende Ergebnisse. Aufgrund dessen ist eine Silanisierung der Glasoberflächen sinnvoll, da sich dies bei der Analytik besonders labiler Metallhydride (z.B. BiH_3 und TeH_2) als vorteilhaft erwiesen hat (DEDINA und TSALEV 1995). Bei der Derivatisierung von permethylierten Arsen- und Antimonspezies zeigte sich zwar nur eine geringe Demethylierungsrate, die aber über der Rate bei der Derivatisierung bei pH 7 liegt. Daher könnte die Modifikation des pH-Gradienten sich als vorteilhaft erweisen,

bei der zuerst die Derivatisierung stationär bei pH 7 durchgeführt wird, um dann in einem schnelleren Gradienten auf pH 1 gesenkt zu werden.

Über die Methodenoptimierung hinaus zeigt die pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS ein noch erhebliches Entwicklungspotenzial. Hierbei ist insbesondere die Erweiterung des analysierbaren Speziesspektrums auf die anorganischen Spezies zu nennen, die durch eine weitere Absenkung des pH-Wertes erreicht werden könnte. Die Differenzierung zwischen anorganischen Redoxspezies könnte durch eine Zweiteilung und eine separate gaschromatographische Analyse der Derivatisierung erreicht werden (DEVESA *et al.* 2004). Die Möglichkeit der Differenzierung tri- und pentavalenter methylierter Arsenspezies sollte untersucht werden, allerdings deuten die Versuche mit sequentieller Derivatisierung darauf hin, dass diese chemische Speziation nur schwierig zu erreichen ist.

Der vielleicht wichtigste Entwicklungsschritt bei der pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS ist der Aufbau einer vollständig computergestützten Steuerung der Ventilschaltungen, der Reagenzienzugabe und der chromatographischen Trennung. Hierdurch könnte die Reproduzierbarkeit weiter erhöht und der Einfluss des Operators minimiert werden. Außerdem würde eine computergesteuerte Prozessführung eine wesentlich höhere Flexibilität bei der Methodenentwicklung ermöglichen. Darüber hinaus ermöglicht eine Automatisierung eine weitere Senkung der Analysezeit, insbesondere da der Purge- und der Derivatisierungsschritt für zwei aufeinanderfolgende Proben parallel durchgeführt werden könnten. Eine Parallelisierung der Probenaufgabe mit dem bestehenden System ist nicht sinnvoll, da momentan der Bedienungsaufwand der limitierende Faktor ist.

6.7.2 Optimierung der IIK

Durch verschiedene Modifikationen kann eine wesentliche Verbesserung der Präzision der Interelement-Interaggregat-Kalibration erreicht werden. Um den Fehler bei der Flussdatenbestimmung zu minimieren, sollte ein Zerstäuber mit einer hohen Effizienz eingesetzt und das Volumen der Schlauchleitungen so klein wie möglich gehalten werden. Die Peristaltikpumpe sollte beim Wechsel einer Lösung angehalten werden, da die Bestimmung der Zerstäubereffizienz durch in das System eingebrachte Luft verfälscht wird. Die Bestimmung der Flussdaten sollte mit höchster Sorgfalt erfolgen und deren Konstanz über den Messtag überprüft werden. Erfahrungsgemäß liegt die relative Standardabweichung des Flusses in das ICP-MS bei einer dreimaligen Bestimmung am Messtag typischerweise unterhalb von 3%, was auch von

HITZKE (2005) bestätigt werden konnte. Bei dem verwendeten Zerstäuber wurde keine signifikante Drift der Flussdaten über den Messtag hinweg festgestellt. Die Bestimmung der relativen Sensitivität der Elemente in dem ICP-MS sollte ebenfalls mehrfach täglich unter den verwendeten Chromatographiebedingungen erfolgen.

Weiterhin sollte bei der Einstellung der Plasmaparameter auf eine niedrige Oxidbildungsrate sowie einen hohen Abstand zwischen Fackel und der ersten Lochblende geachtet werden, um eine möglichst vollständige und von der Spezies unabhängige Ionisierung zu erreichen. Die Abstimmung des Puls- und des Analogmodus sollte täglich erfolgen.

Zur Vermeidung von unsystematischen Fehlerquellen, wie z.B. neu auftretende Leckagen im Messsystem oder fehlerhafte Bestimmungen der Zerstäuberflussdaten, ist die Derivatisierung von Standards zur Kontrolle der Quantifizierungsergebnisse der IIC empfehlenswert.

6.7.3 Wahl der internen Standards

Der Einsatz von internen Standards ist bei der ICP-MS grundsätzlich äußerst wichtig, um Geräteschwankungen und Matrixinterferenzen zu identifizieren und zu kompensieren (HORLIK und MONTASER 1998). Bei der GC-ICP-MS wird häufig ^{129}Xe als interner Standard eingesetzt (SZPUNAR und ŁOBINSKI 2003). Allerdings zeigt das Edelgas Xe aufgrund des hohen ersten Ionisierungspotenzials nur eine geringe Ionisierungsrate im Plasma (DOUGLAS und TANNER 1998) und ist daher nicht gut geeignet, die Auswirkung von Änderungen in den Ionisierungsbedingungen auf das Analyt-signal zu kompensieren. Von FELDMANN (1997) wurde ^{103}Rh zur Standardisierung benutzt. Die Verwendung nur eines Elements als interner Standard ist als nicht optimal anzusehen, da sich die relative Empfindlichkeit des ICP-MS in Bezug auf den Massenbereich im Laufe eines Tages verändern kann. Aufgrund dessen sollte der interne Standard eine möglichst geringe Massendifferenz zu den untersuchten Elementen aufweisen (TAYLOR 2001). Daher werden ^{71}Ga für ^{72}Ge , ^{75}As und ^{77}Se verwendet, ^{113}In für ^{118}Sn und ^{121}Sb sowie ^{205}Tl für ^{202}Hg und ^{209}Bi . Bei der Untersuchung des zertifizierten Referenzmaterials PACS2 mittels pH-Gradient-HG-GC-MS konnte HITZKE (2005) durch den Vergleich unterschiedlicher interner Standards zeigen, dass für As die Kompensation der Gerätedrift infolge von Deposition von Kohlenstoff im Linsensystem durch Verwendung von Ga gegenüber Rh deutlich verbessert werden kann. Auch die Tagesschwankung der relativen Signalintensität von As

zu Ga war geringer als mit anderen internen Standards und lag unter der Tageschwankung der nicht standardisierten Signalintensität von As.

Neben der Massensensitivität können sich die Ionisierungsbedingungen durch Eintrag von Matrixbestandteilen ändern. Um die Ionisierungsbedingungen zu überwachen, wird ^{129}Xe sowie die Oxidbildungsrate von Ce ($^{156}\text{CeO}/^{140}\text{Ce}$) kontinuierlich aufgenommen. Zur Überwachung von Edukten molekularer Interferenzen können ^{13}C und ^{35}Cl herangezogen werden.

6.7.4 Anwendung der IIC

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die IIC einen wesentlich geringeren systematischen Fehler aufweist, als von FELDMANN (1997) angenommen wurde. Darüber hinaus konnte der Korrekturfaktor zur Kompensation der Verdunstung in der Sprühkammer mit erheblich verbesserter Genauigkeit neu bestimmt werden. Der in dieser Arbeit bestimmte Korrekturfaktor von 0,85 ist nur für die verwendete Kombination von Zerstäuber und Sprühkammer sowie die angegebenen Zerstäubereinstellungen gültig und muss für andere Systeme neu bestimmt werden.

Die wesentlichen Vorteile der IIC sind die Einfachheit, der geringe Analysenaufwand sowie die Unabhängigkeit von Organometall(oid)standards. Darüber hinaus kann über die Verwendung von internen Standards die Plasmastabilität überwacht werden und die Variabilität der Sensitivität des ICP-MS-Systems kompensiert werden. Aufgrund der besseren Vergleichbarkeit des ersten Ionisierungspotenzials ist diese Methode besser zur internen Standardisierung geeignet als ^{129}Xe . Bei Verwendung einer externen Kalibration ist der Einsatz der IIC zur Qualitätskontrolle und zur Überprüfung der verwendeten Standardsubstanzen und der Transferraten bei der Derivatisierung und im gaschromatographischen System sinnvoll.

Der Einsatz der IIC ist insbesondere bei der Analyse von Verbindungen, für die Standardsubstanzen nicht kommerziell erhältlich bzw. synthetisierbar sind, erforderlich. Dies gilt insbesondere für volatile Verbindungen, da diese selten als Standardsubstanzen verfügbar sind und teilweise nur eine geringe Stabilität aufweisen.

Mit Hilfe der IIC kann allerdings prinzipiell nur der Massenfluss nach der gaschromatographischen Trennung in das ICP-MS quantifiziert werden. Zur Berechnung der Konzentrationen in der Probe ist daher die Bestimmung der Transferraten bei der Extraktion, der Derivatisierung und der chromatographischen Trennung erforderlich.

Ohne Bestimmung der Transferraten kann die IIK nur als Relativmethode eingesetzt werden.

Bei der Verwendung einer rein detektorseitigen Quantifizierung ist die Maximierung der Transferraten der analytischen Teilschritte von besonderer Bedeutung. Für das verwendete chromatographische Trennsystem wurden Transferraten von über 94% erreicht. Da auch nach Hydridgenerierung die untersuchten methylierten Standardsubstanzen mit Wiederfindungsraten von über 90% detektiert wurden, werden die Konzentrationen durch die IIK im Vergleich zur externen Kalibration um maximal 10% unterschätzt. Dem gegenüber zeigt allerdings auch die externe Kalibration aufgrund der geringen Stabilität und der schwankenden Qualität der kommerziell erhältlichen Standardsubstanzen eine zumindest gleichwertige Unsicherheit, was sich z.B. anhand des mit DMSn verunreinigten MMSn-Standards zeigte (vgl. 6.1.3). Bei einem von HITZKE (2005) untersuchten Standard zeigten sich noch erheblich größere Abweichungen von der vom Hersteller angegebenen Reinheit.

An einem zehnstündigen Messtag, bei dem 1,5-2 Stunden für die Geräteoptimierung und die Bestimmung der für die IIK notwendigen Daten erforderlich sind, können maximal 25 Analysen mit einer Analysedauer von 20 Minuten durchgeführt werden. Da mindestens drei Analysen zur Bestimmung des Blindwertes durchgeführt werden sollten, ist der zusätzliche Analysenaufwand für eine externe Kalibration im Gegensatz zur IIK erheblich, da zumindest eine Doppelbestimmung von 3-5 Kalibrationspunkten durchgeführt werden muss. Deshalb wurde in dieser Arbeit vorwiegend der derivatisierbare Anteil mit Hilfe der IIK quantifiziert, die in Abhängigkeit der Derivatisierungseffizienz zwar zu einer Unterschätzung der tatsächlich in der Probe vorliegenden Konzentration führen kann, allerdings bei ähnlichen Proben eine gute Vergleichbarkeit der Analyseergebnisse ermöglicht.

Um eine Abschätzung des Matrixeinflusses auf die Derivatisierungseffizienz zu erreichen, ist der Einsatz der Standardaddition unumgänglich. Die Verwendung der Standardaddition ist allerdings speziell bei der Analytik metall(oid)organischer Verbindungen deutlichen Limitationen unterworfen. Ein grundsätzliches Problem ist die Gewährleistung der idealen Durchmischung des addierten Standards mit der Probe, da es aufgrund der Labilität der Verbindungen bei der Equilibration zu Degradation kommen kann. Darüber hinaus kann die Derivatisierung durch den anorganischen Liganden beeinflusst werden. Für Monomethylquecksilberchlorid, das für die Analyse von Monomethylquecksilberspezies in Umweltproben als Standardsubstanz heran-

gezogen wird, wurde gezeigt, dass diese Verbindung selbst in verdünnten Lösungen nicht dissoziiert (HARRIS *et al.* 2003). Aufgrund dessen ist für diese Verbindung ein grundsätzlich anderes Derivatisierungsverhalten im Vergleich z.B. zu an Schwefelgruppen gebundenem Monomethylquecksilber zu erwarten.

Aufgrund des hohen Analysenaufwandes ist die Durchführung einer Standardaddition für alle untersuchten Proben nicht möglich gewesen. Bei einer exemplarisch untersuchten Kompostprobe lagen die Effizienzen über 95%, selbst bei dem Hafensediment NRC PACS-2, das aufgrund der hohen Belastung an Schwermetallen und organischen Schadstoffen als "Worst-Case-Szenario" für die Hydridgenerierung bezeichnet werden kann, wurden überwiegend zufriedenstellende Wiederfindungsraten der addierten Standards erreicht (HITZKE 2005). Darüber hinaus konnte die zertifizierte Konzentration von MBSn mit einer hohen Präzision bestimmt werden. Für eine weitergehende Abschätzung des Einflusses der Matrix auf die Derivatisierungseffizienz ist es allerdings erforderlich, für jede Probenklasse exemplarisch Proben mit Hilfe von Standardaddition zu untersuchen.

6.7.5 Vergleich der Konzentrationen und Speziesmuster methylierter Metall(oid)verbindungen in der Umwelt

Mit Hilfe der neu entwickelten pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS-Methode wurden neben den in dieser Arbeit bearbeiteten Komposten und Altlasten vor allem Böden und Sedimente intensiv untersucht (DÜSTER 2004, DÜSTER *et al.* 2005, LÜMERS 2005). Da die Untersuchungen aufgrund des erheblichen Analysenaufwands überwiegend als exemplarisch einzustufen sind, ist die Aussagekraft der Daten limitiert.

Der wesentliche Vorteil der pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS liegt in der simultanen Untersuchung der Biomethylierung mehrerer Elemente, da der Vergleich der Konzentrationen und Speziesmuster methylierter Verbindungen zwischen unterschiedlichen Metall(oid)en ermöglicht wird. In der Literatur liegen nur wenige Daten über die Konzentrationen methylierter Metall(oid)verbindungen in Feststoffen vor. Darüber hinaus sind diese Studien zum überwiegenden Teil Monoelementstudien. Es können dementsprechend nur wenige Literaturdaten zum Vergleich herangezogen werden.

In allen Kompartimenten (Böden, Sedimente, Altlasten, Deponien, Komposten) wurden höchste Werte im Bereich von zwei- bis dreistelligen $\mu\text{g/kg}$ - bzw. $\mu\text{g/m}^3$ -Bereich nachgewiesen, was z.T. deutlich über den in bisherigen Untersuchungen nachgewiesenen Werten liegt (DOPP *et al.* 2004). Dies ist vorrangig darauf zurückzuführen, dass in den neueren Arbeiten überwiegend biologisch hoch aktive Standorte

untersucht wurden, während in den älteren Arbeiten die Auswahl der Standorte vorwiegend nach der Metall(oid)belastung durchgeführt wurde.

Der Vergleich der metall(oid)organischen Verbindungen in der Umwelt zeigt, dass sich die Element- und Speziesmuster metall(oid)organischer Verbindungen zwischen den Kompartimenten deutlich unterscheiden. In den untersuchten Kompostproben aus Kompostierungsanlagen wurden methylierte Arsenspezies in den höchsten Konzentrationen nachgewiesen, die Konzentration methylierter Sb- und Sn-Spezies lag überwiegend um ein bis zwei Größenordnungen niedriger. Im Gegensatz dazu konnten DÜSTER *et al.* (2005) insbesondere in biologisch aktiven Bodenprofilen wie Äckern hohe Konzentrationen methylierter Sb-Spezies im zweistelligen µg/kg-Bereich nachweisen, die überwiegend über der Konzentration methylierter Arsenspezies lagen. Im Vergleich dazu zeigten sich in der untersuchten Altablagerung außergewöhnlich hohe Konzentrationen methylierter Zinnspezies. Im Vergleich der Methylierungsgrade überwogen in den Altlasten sowie in den von DÜSTER *et al.* (2005) untersuchten Böden monomethylierte Spezies. Die Komposte aus Biomüll zeigten durchschnittlich einen geringfügig größeren Anteil von höher methylierten Spezies, bei den Versuchen mit Metall(oid)spike war Trimethylarsen die bei weitem dominierende Spezies.

Methylierte Tellurspezies konnten in allen Kompartimenten detektiert werden, allerdings wurden maximal Konzentrationen von knapp über 0,1 µg/kg erreicht. Bei den Kompostierungsversuchen mit löslichen Tellursalzen zeigten sich hingegen deutlich höhere Werte sowie Methylierungsraten von bis zu 5%. Bei der ionischen Vorläuferspezies handelt es sich wahrscheinlich um eine vierwertige Dimethyltellurspezies, wie z.B. $(\text{CH}_3)_2\text{TeI}_2$, für das ein Syntheseweg für die Darstellung einer Standardreferenzsubstanz beschrieben wurde (FELDMANN 2003).

Obwohl die Hydridgenerierung gut zur Derivatisierung methylierter Germaniumspezies geeignet ist (ELLWOOD und MAHER 2002), konnten diese in den untersuchten Komposten nicht nachgewiesen werden, während sie in der untersuchten Altablagerung sowie von DÜSTER *et al.* (2005) allerdings in geringen Mengen in der Mehrzahl der untersuchten Bodenprofile nachgewiesen werden konnten.

Der Nachweis ionischer methylierter Bismutspezies scheint mittels Hydridgenerierung nicht möglich zu sein, da zwar geringe Mengen volatiler Bismutspezies, aber keine teilmethylierten Spezies nachgewiesen werden konnten.

6.7.6 Stand und Ausblick der Untersuchung der Biomethylierung in Kompost

Während vor Beginn dieser Arbeit das Methylierungspotenzial in der biologischen Abfalltechnik nicht bekannt war, konnte im Rahmen dieser Dissertation gezeigt werden, dass in der Kompostierung innerhalb kurzer Zeit hohe Konzentrationen methylierter Verbindungen von bis einhundert $\mu\text{g/kg}$ für Arsen, und mehreren $\mu\text{g/kg}$ für Zinn und Antimon gebildet werden können. Da vergleichbare Werte unter sehr unterschiedlichen Kompostierungsbedingungen erreicht wurden, scheinen die hohen Konzentrationen weniger auf technische Besonderheiten der industriellen Kompostierung sondern auf die hohen mikrobiellen Aktivität im Kompostierungsprozess zurückzuführen zu sein.

Bei Kompostierungsversuchen mit löslichen Arsensalzen zeigte sich, dass Konzentrationen im hohen mg/kg -Bereich gebildet und Methylierungsraten im Bereich von 50% erreicht werden können. Auch in der Gasphase wurden hohe Konzentrationen flüchtiger Arsenspezies im zweistelligen $\mu\text{g/kg}$ -Bereich nachgewiesen. Da diese Spezies als hochgradig mobil einzustufen sind, ist es empfehlenswert, das Spektrum der in biologisch behandelten Abfällen gesetzlich reglementierten Metall(oid)e um Arsen zu erweitern sowie die Arsengrenzwerte der Düngeverordnung auch auf als Dünger verwendeten Kompost auszuweiten. Unter dem Aspekt der Belastung an metall(oid)organischen Verbindungen ist eine Verwendung von Fertigkompost dem Einsatz von Frischkompost vorzuziehen. Für eine Einschätzung des Gefährdungspotenzials metall(oid)organischer Verbindungen in Kompost ist allerdings die Datenlage über das Vorkommen und die Toxizität metall(oid)organischer Verbindungen, insbesondere von volatilen Spezies, nicht ausreichend.

Sowohl die Messung in Realanlagen als auch die zeitaufgelösten Laborversuche zeigten, dass die Bildung und der anschließende Abbau methylierter Metall(oid)verbindungen hoch dynamische Prozesse sind. Die Methylierungsraten korrelieren nicht direkt mit der biologischen Aktivität; die höchsten Bildungsraten werden nach dem ersten Temperaturmaximum und nach Absenkung des Redoxpotenzials erreicht. Aufgrund der hohen mikrobiologischen Stoffwechselaktivität im Kompost und der kurzen Zeitspanne, in der die methylierten Verbindungen gebildet werden, ist davon auszugehen, dass die Bildung der methylierten Verbindungen im wesentlichen auf Biomethylierung, also enzymatisch kontrollierte Prozesse, zurückzuführen ist. In wieweit der Anstieg der Biomethylierung allein auf die Änderung des Redoxpotenzi-

als oder auf unterschiedliche Methylierungspotenziale der Mikroorganismengesellschaften in den unterschiedlichen Phasen der Kompostierung zurückzuführen ist, muss noch untersucht werden. Aufgrund der hohen Bildungsrate und hohen Geschwindigkeit der Prozesse ist die Kompostierung gut für die Untersuchung der Biomethylierung geeignet. Da in den Gartenkompostern trotz einer nur geringen Selbsterhitzung ähnliche Konzentrationen wie in Komposten mit hoher Selbsterhitzung nachgewiesen wurden, scheint das Erreichen hoher Temperaturen nicht ausschlaggebend für die Biomethylierung zu sein.

Die Ergebnisse der simultanen Kompostierung unterschiedlicher Metall(oid)e zeigen eine deutliche Steigerung der Biomethylierung von Tellur durch andere Metall(oid)e. In wieweit die Biomethylierung von anderen Parametern wie der Metallverfügbarkeit, dem Nährstoffangebot und anderen physiko-chemischen Rahmenparametern abhängt, sollte noch Gegenstand weitergehender Forschung sein.

7 Zusammenfassung

Obwohl der Prozess der Kompostierung eine hohe mikrobiologische Aktivität aufweist, ist das Potenzial zur Biomethylierung von Metall(oid)en bisher nicht erforscht worden. Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand daher darin, die Bildung methylierter Metall(oid)spezies im Verlauf der Kompostierung zu untersuchen. Über die Analyse metall(oid)organischer Verbindungen in Kompostierungsanlagen hinaus sollte die grundlegende Dynamik der Biomethylierung im Kompostierungsprozess unter kontrollierten Bedingungen untersucht werden.

Um die Biomethylierung verschiedener Elemente simultan untersuchen zu können, war die Entwicklung einer neuen Methode notwendig. Zur Multielementanalytik methylierter Spezies wurde die Hydridgenerierung mit anschließender Gaschromatographie gekoppelt mit ICP-MS eingesetzt (HG-GC-ICP-MS). Das grundlegende Problem bei der Anwendung dieser Methodik lag in den stark differierenden pH-Optima der untersuchten Spezies bei der Derivatisierung. Dieses Problem konnte durch Einführung eines pH-Gradienten im Verlauf der Derivatisierung gelöst werden, wodurch eine annähernd gleiche Signalstärke für Spezies mit weit auseinander liegenden pH-Optima in einer Analyse erreicht werden konnte. Durch Automatisierung der Reagenzienzugabe konnte eine deutlich erhöhte Reproduzierbarkeit erreicht werden. Die Verwendung eines parallelen Probeaufgabesystems ermöglicht, die Probenvorbereitung und die gaschromatographische Trennung für zwei Proben simultan durchzuführen. Die Methode ist vergleichsweise schnell und einfach und geeignet, einen hohen Durchsatz an Umweltproben mit hoher Analysengenauigkeit zu bewältigen.

Die pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS ermöglicht die simultane Analyse methylierter Ge-, As-, Sn-, Sb- und Te- Spezies. Für die untersuchten methylierten Standardsubstanzen sowie Monobutylzinn wurden Wiederfindungsraten von über 90% sowie relative Standardabweichungen unter 3% erreicht. Bei einem hoch mit Schwermetallen und organischen Schadstoffen belasteten Hafensediment konnten mit Ausnahme von den dreifach methylierten Arsen- und Antimonspezies Wiederfindungsraten von über 85% nach Standardaddition erreicht und die zertifizierte Konzentration vom Monobutylzinn mit hoher Präzision bestimmt werden. Bei einer exemplarisch untersuchten Kompostprobe lagen die Wiederfindungsraten methylierter Spezies sogar bei über 95%.

Neben dem Einsatz von Standardaddition wurde in dieser Arbeit eine speziesunabhängige Kalibrationsmethode verwendet, die von FELDMANN (1997) eingeführte Inter-element-Interaggregat-Kalibration (IIK). Es konnte gezeigt werden, dass die IIK einen wesentlich geringeren systematischen Fehler aufweist, als von FELDMANN angenommen wurde. Der Korrekturfaktor zur Kompensation der Verdunstung in der Sprühkammer wurde mit einer erheblich verbesserten Genauigkeit neu bestimmt. Darüber hinaus wurde die IIK-Methode weiterentwickelt, wodurch eine wesentliche Verbesserung der Präzision erreicht werden konnte.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte erstmalig nachgewiesen werden, dass in der Kompostierung hohe Mengen methylierter Verbindungen gebildet werden können. Bei einer Untersuchung von 34 industriellen Kompostierungsanlagen wurden maximale Konzentrationen methylierter Arsenspezies von über einhundert $\mu\text{g/kg}$ detektiert, aber auch methylierte Zinn- und Antimonspezies wurden im einstelligen $\mu\text{g/kg}$ -Bereich bestimmt. Für Arsen wurden maximale Methylierungsraten (Anteile methylierter Spezies am Gesamtgehalt) im Prozent-, für Zinn und Antimon im Promillbereich bestimmt. Kompostierungsversuche unter unterschiedlichen Bedingungen zeigten, dass die hohen Konzentrationen vermutlich weniger auf technische Besonderheiten der industriellen Kompostierung sondern auf die hohe Aktivität der Mikrobiozönose im Kompostierungsprozess zurückzuführen sind.

Zeitaufgelöste Messungen in industriellen Kompostierungsanlagen sowie Kompostierungsversuche mit Biomüll zeigten, dass die Bildung methylierter Spezies innerhalb von wenigen Wochen abläuft. Erst bei der Nachrotte werden diese Verbindungen wieder abgebaut.

Zur detaillierteren Untersuchung der Biomethylierung in Kompost war die Entwicklung eines Modellsystems im Labormaßstab notwendig. Durch die Verwendung von Luzernheu als Ausgangsmaterial konnte in temperaturisolierten und druckbelüfteten Kompostreaktoren ein reproduzierbarer Temperaturverlauf erreicht und die Bildung metall(oid)organischer Verbindungen mit hoher zeitlicher Auflösung untersucht werden. Mit Hilfe dieses Modells konnte gezeigt werden, dass die Biomethylierung nicht direkt mit der biologischen Aktivität korreliert, sondern die höchsten Bildungsraten erst nach dem ersten Temperaturmaximum und nach Absenkung des Redoxpotenzials erreicht werden.

Zur Untersuchung des Bildungspotenzials metall(oid)organischer Verbindungen wurde Luzernheu zusammen mit hohen Konzentrationen löslicher Metallsalze kom-

postiert. Bei diesen Versuchen wurden außergewöhnliche Konzentrationen methylierter Arsenspezies im hohen mg/kg-Bereich gebildet und Methylierungsraten im Bereich von 50% erreicht.

Aufgrund des hohen Bildungspotenzials sowie der hohen Mobilität methylierter Arsenspezies ist es empfehlenswert, das Spektrum der in biologisch behandelten Abfällen gesetzlich reglementierten Metall(oid)e um Arsen zu erweitern sowie die Arsengrenzwerte der Düngeverordnung auch auf als Dünger verwendeten Kompost auszuweiten und eine Verwendung von Fertigkompost gegenüber dem Einsatz von Frischkompost zu bevorzugen.

Für eine weitergehende Einschätzung des Gefährdungspotenzials metall(oid)organischer Verbindungen in Kompost besteht allerdings noch erheblicher Forschungsbedarf in Bezug auf die Parameter, die die Biomethylierung beeinflussen, sowie die Toxizität der metall(oid)organischen Verbindungen in Kompost.

7 Summary

Though the process of composting features a high microbiological activity, the potential of biomethylation of metal(loid)s has not been investigated yet. Therefore, the aim of this work was to study the formation of methylated metal(loid) compounds during composting. In addition to survey the content of organometal(loid) compounds in composting facilities, the fundamental dynamic of biomethylation during the composting process should be studied under controlled conditions.

In order to study the biomethylation of different elements simultaneously, the development of a new method was necessary. For the multielement analysis of methylated species hydride generation with subsequent gaschromatography coupled with ICP-MS was applied (HG-GC-ICP-MS). The fundamental problem for the application of this method was the strongly differing pH-optima of the species investigated in regard to derivatisation. This problem could be solved by introducing a pH-gradient in the course of derivatisation, whereby an approximately equal signal intensity for species with different pH-optima could be achieved. By automating the addition of the reagents the reproducibility was significantly improved. The application of a parallel sample introduction system allows carrying out the sample preparation and the gaschromatographic separation of two samples simultaneously. The method is comparatively fast and simple and appropriate for a high sample throughput with high accuracy of analysis.

By pH-gradient-HG-GC-ICP-MS methylated Ge-, As-, Sn-, Sb- and Te-species can be analysed simultaneously. For the methylated standard substances as well as monobutyl tin recoveries of more than 90% and relative standard deviations below 3% were achieved. After standard addition to a harbour sediment highly contaminated with heavy metals and organic pollutants recoveries of more than 85% were achieved with exception of threefold methylated arsenic and antimony compounds and the certified concentration of monobutyl tin was determined with high precision. The recoveries of methylated species in an exemplarily studied compost sample were even higher than 95%.

Besides the use of standard addition a species unspecific calibration method was used in this work, the interelement-interaggregate-calibration (IIC) introduced by FELDMANN (1997). It could be shown that the IIC has a significantly lower systematic error than assumed by FELDMANN. The correction factor for compensation of the evaporation in the spray chamber was redetermined with significantly improved pre-

cision. In addition the IIC-method was further developed, whereby a substantially improved precision could be achieved.

Within this work it was shown for the first time that in the course of composting high concentrations of methylated compounds can be generated. A survey of organometal(loid) compounds in 34 composting facilities showed maximal concentrations of methylated arsenic species of more than hundred $\mu\text{g/kg}$ and methylated tin and antimony species in the range of several $\mu\text{g/kg}$. Maximal methylation yields (percentage of methylated species of total content) were found in the percent range for arsenic and in the range of one-tenth of a percent for tin and antimony. Composting experiments under different conditions showed that the high concentrations likely do not arise from technical particularities of industrial composting but from the high activity of the microbiocenosis in the composting process.

Time resolved analysis in industrial composting facilities as well as composting experiments with biological waste showed that the formation of methylated species takes place within few weeks. After the intensive composting period the concentrations decline.

In order to study the biomethylation in compost in detail the development of a laboratory scale model system was necessary. By composting lucerne hay in isolated and aerated composting reactors a reproducible temperature course was achieved and the formation of methylated compounds could be investigated with high temporal resolution. By using this model system it could be shown that biomethylation not directly correlates with biological activity, but that the highest methylation yields are formed after the first temperature maximum and after the decline of the redox potential.

For investigating the formation potential of organometal(loid) compounds, lucerne hay was composted together with high concentrations of soluble metal salts. In these experiments extraordinary concentrations of methylated arsenic compounds in the high mg/kg range were produced and methylation yields in the range of 50% were reached.

Due to the high formation potential as well as the high mobility of these compounds it is recommendable to regulate arsenic in biological treated waste materials by law and to apply the limit concentration for arsenic in the German ordinance concerning fertilizers (Düngeverordnung) to compost used as fertilizer. In addition, the application of mature compost should be preferred to the use of fresh compost.

For further evaluation of the hazard potential of organometal(loid) compounds in compost still a substantial need for research exists in regard to the parameters influencing the biomethylation and the toxicity of organometal(loid) compounds in compost.

8 Literaturverzeichnis

- Abfallablagerungsverordnung (AbfAbIVO) (2001) Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen. Bundesgesetzblatt 1/10: 305-324
- Andrewes P, Cullen WR (2003) Organoantimony compounds in the environment. In: Craig PJ (Hrsg.) Organometallic compounds in the environment: Principles and reactions. John Wiley & Sons, Inc., New York, S. 223-276
- Andrewes P, Cullen WR, Polishchuk E (1999) Confirmation of the aerobic production of trimethylstibine by *Scopulariopsis brevicaulis*. Applied Organometallic Chemistry 13:659-664
- Andrewes P, Cullen WR, Polishchuk E (2000) Arsenic and antimony biomethylation by *Scopulariopsis brevicaulis*: Interaction of arsenic and antimony compounds. Environmental Science & Technology 34:2249-2253
- Andrewes P, Kitchin KT, Wallace K (2003) Dimethylarsine and trimethylarsine are potent genotoxins in vitro. Chemical Research in Toxicology 16:994-1003
- Andrewes P, Kitchin KT, Wallace K (2004) Plasmid DNA damage caused by stibine and trimethylstibine. Toxicology and Applied Pharmacology 194:41-48
- ANS (Arbeitskreis für die Nutzbarmachung von Siedlungsabfällen e.V.) (2006) Kompostatlas Online. <http://www.ans-ev.de/>
- Araya MA, Swearingen JW, Plishker MF, Saavedra CP, Chasteen TG, Vasquez CC (2004) *Geobacillus stearothermophilus* V ubiE gene product is involved in the evolution of dimethyl telluride in *Escherichia coli* K-12 cultures amended with potassium tellurate but not with potassium tellurite. Journal of Biological Inorganic Chemistry 9:609-615
- Barth J (2000) Stand und Perspektiven der Biologischen Abfallbehandlung in Europa – Umwelt und Entwicklungspotenziale bei der Kompostierung. Aus: Wiemer K. und Kern M. (Hrsg) Bio- und Restmüllbehandlung IV – biologisch, mechanisch, thermisch. Witzenhausen-Institut, Witzenhausen, S. 132-142
- Barth J (2001) Biological waste treatment in Europe – Technical and market developments. Internet address: <http://www.bionet.net>
- Baumbach J (2004) Untersuchung der an der Biomethylierung beteiligten Mikroorganismen im Kompost. Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen

- Bentley R, Chasteen TG (2002) Microbial methylation of metalloids: Arsenic, antimony, and bismuth. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* 66:250-271
- Bilitewski B, Härdtle G, Marek K (2000) *Abfallwirtschaft - Handbuch für Praxis und Lehre*. 3., neubearbeitete Auflage. Springer-Verlag Berlin
- Bioabfallverordnung (BioAbfV) (1998) Verordnung über die Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden. *Bundesgesetzblatt* 1/65: 2955-2981
- Blunden SJ, Chapmann A (1986) Organotin compounds in the environment. In: Craig PJ (Hrsg.) *Organometallic compounds in the environment: Principles and reactions*. John Wiley & Sons, Inc., New York, S. 111-159
- Bodaly RA, Rudd JWM, Fudge RJP, Kelly CA (1993) Mercury concentrations in fish related to size of remote Canadian shield lakes. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 50:980-987
- Boening DW (2000) Ecological effects, transport, and fate of mercury: A general review. *Chemosphere* 40:1335-1351
- Breuer J, Drescher G, Schenkel H, Schwadorf K (1997) Hohe Kompostqualität ist möglich. Begleituntersuchungen zum Kompostierungserlass Baden-Württemberg: Räumliche und zeitliche Variabilität von Kompostinhaltsstoffen. Reihe Boden Heft 2. Herausgeber Ministerium für Umwelt und Verkehr, Baden-Württemberg
- Brockhaus I (2005) Metall(oid)organische Verbindungen in limnischen Systemen – Darstellung von Quellen und biogener Aufnahme an ausgewählten Beispielen. Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen.
- Bundesgütegemeinschaft Kompost (BGK) Qualitätskriterien und Güterichtlinien – Frischkompost, Fertigkompost. www.bgkev.de
- Challenger F (1945) Biological methylation. *Chemical Reviews* 36:315
- Choi SC, Bartha R (1994) Environmental factors affecting mercury methylation in estuarine sediments. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 53:805-812
- Cima F, Craig PJ, Harrington C (2003) Organotin compounds in the environment. In: Craig PJ (Hrsg.) *Organometallic compounds in the environment: Principles and reactions*. John Wiley & Sons, Inc., New York, S. 101-150

- Compeau CG Bartha R (1985) Sulfate-reducing bacteria: Principal methylators of mercury in anoxic estuarine sediments. *Applied and Environmental Microbiology* 50:498-502
- Cooney JJ (1988) Microbial transformations of tin and tin compounds. *Journal of Industrial Microbiology* 3: 195-204
- Cord-Landwehr K (2002) Einführung in die Landwirtschaft. Teubner GmbH, Stuttgart
- Craig PJ (1986a) Occurrence and pathways of organometallic compounds in the environment – General considerations. In: Craig PJ (Hrsg.) *Organometallic compounds in the environment: Principles and reactions*. John Wiley & Sons, Inc., New York, S. 1-64
- Craig PJ (1986b) Organomercury compounds in the environment. In: Craig PJ (Hrsg.) *Organometallic compounds in the environment: Principles and reactions*. John Wiley & Sons, Inc., New York, S. 65-110
- Craig PJ, Eng G, Jenkins RO (2003) Occurrence and pathways of organometallic compounds in the environment – General considerations. In: Craig PJ (Hrsg.) *Organometallic compounds in the environment: Principles and reactions*. John Wiley & Sons, Inc., New York., S. 1-56
- Craig PJ, Forster SN, Jenkins RO, Miller D (1999) An analytical method for the detection of methylantimony species in environmental matrices: Methylantimony levels in some UK plant material. *Analyst* 124:1243-1248
- Craig PJ, Sergeeva T, Jenkins RO (2001) Determination of inorganic Sb(V) and methylantimony species by HPLC with hydride generation-atomic fluorescence spectrometric detection. *Mikrochimica Acta* 137:221-227
- Cullen WR, Bentley R (2005) The toxicity of trimethylarsine: an urban myth. *Journal of Environmental Monitoring* 7:11-15
- De Smaele T, Moens L, Dams R, Sandra P, Van der Eycken J, Vandyck J (1998) Sodium tetra(n-propyl)borate: a novel aqueous in situ derivatization reagent for the simultaneous determination of organomercury, -lead and -tin compounds with capillary gas chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 793:99-106
- Dedina J, Tsalev DL (1995) *Hydride generation atomic absorption spectrometry*. John Wiley&Sons, New York.

- Deponieverordnung DepVO (2002) Verordnung über Deponien und Langzeitlager. Bundesgesetzblatt 1/52: 2807-2848
- Devesa V, Del Razo LM, Adair B, Drobna Z, Waters SB, Hughes MF, Styblo M, Thomas DJ (2004) Comprehensive analysis of arsenic metabolites by pH-specific hydride generation atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 19:1460-1467
- Diaz LF, Savage GM, Eggerth LL, Golueke CG (1993) Composting and recycling – Municipal solid waste. Lewis Publ., Boca Raton
- Diaz-Bone RA (2001) Untersuchung zur Biomethylierung an einem anaeroben Gewässersediment. Diplomarbeit, Universität- GH Essen
- Diaz-Bone RA, Felix J, Hirner AV (2003) Multi-element organometal(loid) analysis by pH-gradient hydride generation. Book of abstracts of the European Winter Plasma Conference on Plasma Spectrochemistry 2003: 296
- Diaz-Bone RA, Hitzke M (In Vorbereitung) Online monitoring of arsine in CO₂ process gas by direct analysis with atomic fluorescence spectroscopy (AFS)
- Diaz-Bone RA, Menzel B, Barrenstein A, Hirner AV (2004) Methylated metal(loid) species in biological waste treatment. In: Hirner AV, Emons H (Hrsg.) *Organometal and organometalloid species in the environment: Analysis, distribution, processes and toxicological evaluation*. Springer Verlag, Heidelberg, S. 97-112
- DIN EN 12879 (2001) Bestimmung des Glühverlustes der Trockenmasse. Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.
- DIN ISO 10390 (2002): Bestimmung des pH-Wertes. Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.
- DIN ISO 11465 (1996): Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehaltes auf Grundlage der Masse. Deutsches Institut für Normung e.V., Berlin.
- Dopp E, Hartmann LM, Florea AM, Rettenmeier AW, Hirner AV (2004) Environmental distribution, analysis, and toxicity of organometal(loid) compounds. *Critical Reviews in Toxicology* 34:301-333
- D'Ulivo A (2004) Chemical vapor generation by tetrahydroborate(III) and other borane complexes in aqueous media - A critical discussion of fundamental processes and mechanisms involved in reagent decomposition and hydride formation. *Spectrochimica Acta Part B - Atomic Spectroscopy* 59:793-825

- D'Ulivo A, Onor M, Pitzalis E (2004) Role of hydroboron intermediates in the mechanism of chemical vapor generation in strongly acidic media. *Analytical Chemistry* 76:6342-6352
- Dunemann L, Bergerow J (1995) *Kopplungstechniken zur Elementspeziesanalytik*. VCH, Weinheim
- Düngeverordnung (DüngeV) (1996) Verordnung über die Grundsätze der guten fachlichen Praxis beim Düngen. *Bundesgesetzblatt* 1/6: 118-121
- Düster L (2004) *Organometall(oid)verbindungen in Böden und Gewässersedimenten des urbanen Umfeldes*. Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen
- Düster L, Diaz-Bone RA, Kösters J, Hirner AV (2005) Methylated arsenic, antimony and tin species in soils. *Journal of Environmental Monitoring* 7:1186-1193
- Ebinghaus R, Wilken RD (1993) Transformations of mercury species in the presence of Elbe river bacteria. *Applied Organometallic Chemistry* 7:127-135
- Ellwood MJ, Maher WA (2002) An automated hydride generation-cryogenic trapping-ICP-MS system for measuring inorganic and methylated Ge, Sb and As species in marine and fresh waters. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17:197-203
- Feldmann J (1995) *Erfassung flüchtiger Metall- und Metall(oid)verbindungen in der Umwelt mittels GC/ICP-MS*. Dissertation, Universität-GH Essen
- Feldmann J (1997) Summary of a calibration method for the determination of volatile metal(loid) compounds in environmental gas samples by using gas chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 12:1069-1076
- Feldmann J (2003) Other organometallic compounds in the environment. In: Craig PJ (Hrsg.) *Organometallic Compounds in the Environment: Principles and Reactions*. John Wiley & Sons, Inc., New York, S. 353-390
- Feldmann J, Grümping R, Hirner AV (1994) Determination of volatile metal and metalloid compounds in gases from domestic waste deposits with GC-ICP-MS. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 350:228-234
- Feldmann J, Hirner AV (1995) Occurrence of volatile metal and metalloid species in landfill and sewage gases. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 60:339-359

- Felix J (2002) Parameteroptimierung zu speziesanalytischen Derivatisierungstechniken. Diplomarbeit, Universität-GH Essen
- Fleet-Stalder V, Chasteen TG (1998) Using fluorine-induced chemiluminescence to detect organo-metalloids in the headspace of phototrophic bacterial cultures amended with selenium and tellurium. *Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology* 43:193-203
- Fritsche W (1998) Umwelt-Mikrobiologie : Grundlagen und Anwendungen. Fischer, Jena
- Gadd GM (1993) Microbial formation and transformation of organometallic and organometalloid compounds. *Fems Microbiology Reviews* 11:297-316
- Garbarino JR, Bednar AJ, Rutherford DW, Beyer RS, Wershaw RL (2003) Environmental fate of roxarsone in poultry litter. I. Degradation of roxarsone during composting. *Environmental Science & Technology* 37:1509-1514
- Gebel T (1997) Arsenic and antimony: Comparative approach on mechanistic toxicology. *Chemico-Biological Interactions* 107:131-144
- Gilmour CC, Henry EA (1991) Mercury methylation in aquatic systems affected by acid deposition. *Environmental Pollution* 71: 131-169
- Gómez-Ariza JL, Morales E, Giráldez I, Sánchez-Rodas D (2001) Sample treatment and storage in speciation analysis. In: Ebon L (Hrsg.) Trace element speciation for environment, food and health. Royal Society of Chemistry, Cambridge, S. 51-80
- Gosio B (1897) Zur Frage, wodurch die Giftigkeit arsenhaltiger Tapeten bedingt wird. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 30: 1024.
- Grüter UM (2002) Analyse von metall(oid)organischen Verbindungen in festen, flüssigen und gasförmigen Proben mittels (HG)/LT-GC/ICP-MS-Kopplung. Dissertation, Universität-GH Essen
- Grüter UM, Hitzke M, Kresimon J, Hirner AV (2001) Derivatization of organometal(l oid) species by sodium borohydride - Problems and solutions. *Journal of Chromatography A* 938:225-236
- Grüter UM, Kresimon J, Hirner AV (2000) A new HG/LT-GC/ICP-MS multi-element speciation technique for real samples in different matrices. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 368:67-72

- Gürleyuk H, VanFleetStalder V, Chasteen TG (1997) Confirmation of the biomethylation of antimony compounds. *Applied Organometallic Chemistry* 11:471-483
- Haas KF (2005) Evaluation of a GC-ICP-MS method for the determination of volatile metal(loid) compounds in environmental gas samples. Dissertation, Universität Aberdeen
- Harris HH, Pickering IJ, George GN (2003) The chemical form of mercury in fish. *Science* 301:1203
- Hartmann LM, Craig PJ, Jenkins RO (2003) Influence of arsenic on antimony methylation by the aerobic yeast *Cryptococcus humicolus*. *Archives of Microbiology* 180:347-352
- Hirner AV (2006) Speciation of alkylated metals and metalloids in the environment. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (in Druck)
- Hirner AV, Feldmann J, Goguel R, Rapsomanikis S, Fischer R, Andreae MO (1994) Volatile metal and metalloid species in gases from municipal waste deposits. *Applied Organometallic Chemistry* 8:65-69
- Hirner AV, Feldmann J, Krupp E, Grümping R, Goguel R, Cullen WR (1998) Metal(loid)organic compounds in geothermal gases and waters. *Organic Geochemistry* 29:1765-1778
- Hirner AV, Krupp E, Schulz F, Koziol M, Hofmeister W (1998) Organometal(loid) species in geochemical exploration: preliminary qualitative results. *Journal of Geochemical Exploration* 64:133-139
- Hirner AV, Rehage H., Sulkowski M (2000b) *Umweltgeochemie*. Steinkopff Verlag, Darmstadt
- Hitzke M (2000) Parameterstudie zur pH-Abhängigkeit der Ummethylierung von Dimethylarsinsäure (DMAA) und Trimethylarsenoxid bei der Hydrierung mit Natriumborhydrid (NaBH_4). Vertiefungsarbeit, Universität-GH Essen
- Hitzke M (2005) Validierung der Bestimmung von metallorganischen Verbindungen mittels Hydridgenerierung unter Verwendung eines pH-Gradienten. Diplomarbeit, Universität-GH Essen
- Horlik G, Montaser A (1998) Analytical characteristics of ICPMS. In: Montaser A (Hrsg.) *Inductively coupled plasma mass spectrometry*. Wiley-VCH, New York, S 503-613

- Howard AG, Salou C (1998) Arsenic speciation by cryogenic trap hydride generation atomic absorption spectroscopy: Performance enhancement by pre-derivatization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13:683-686
- Jenkins RO, Craig PJ, Miller DP, Stoop LCAM, Ostah N, Morris TA (1998) Antimony biomethylation by mixed cultures of micro-organisms under anaerobic conditions. *Applied Organometallic Chemistry* 12:449-455
- Kaise T, Ochi T, Oya-Ohta Y, Hanaoka K, Sakurai T, Saitoh T, Matsubara C (1998) Cytotoxicological aspects of organic arsenic compounds contained in marine products using the mammalian cell culture technique. *Applied Organometallic Chemistry* 12:137-143
- Karthikeyan S, Hirata S (2003) Arsenic speciation in environmental samples. *Analytical Letters* 36:2355-2366
- Kern M, Fund K, Mayer M (1998) Stand der biologischen Abfallbehandlung in Deutschland. *Müll und Abfall* 11
- Klein S, Woggon H (1983) Zinn- und Organozinnverbindungen - unter besonderer Berücksichtigung von Biotransformationsreaktionen. *Zeitschrift für Gesundheit und Hygiene* 29: 246-249
- Koch I, Feldmann J, Lintschinger J, Serves SV, Cullen WR, Reimer KJ (1998) Demethylation of trimethylantimony species in aqueous solution during analysis by hydride generation gas chromatography with AAS and ICP MS detection. *Applied Organometallic Chemistry* 12:129-136
- Kösters J, Diaz-Bone RA, Planer-Friedrich B, Rothweiler B, Hirner AV (2003) Identification of organic arsenic, tin, antimony and tellurium compounds in environmental samples by GC-MS. *Journal of Molecular Structure* 661:347-356
- Kösters J, Hippler J, Diaz-Bone RA, Hirner AV (2005) Parallel ICP-MS and EI-MS detection after GC separation as a unique tool for simultaneous identification and quantification of volatile heteroatomic organic compounds. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 20:996-999
- Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz (KrW-/AbfG) (1994) Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen. *Bundesgesetzblatt* 1/66: 2705-2728
- Krupp EM (1999) Analytik umweltrelevanter Metall(oid)spezies mittels gaschromatographischer Trennmethode. Dissertation, Universität-GH Essen

- Krupp EM, Grümping R, Furchtbar URR, Hirner AV (1996) Speciation of metals and metalloids in sediments with LTGC/ICP-MS. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 354:546-549
- Kühnelt D, Gössler W (2003) Organoarsenic compounds in the environment. In: Craig PJ (Hrsg.) *Organometallic Compounds in the Environment: Principles and Reactions*. John Wiley & Sons, Inc., New York, S. 223-276
- Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) (1995) LAGA-Merkblatt M10. Qualitätskriterien und Anwendungsempfehlungen für Kompost. Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., Berlin
- Laughlin RB (1996) Bioaccumulation of TBT by aquatic organisms. In: Champ MA, Seligmann PF (Hrsg.) *Organotin – Environmental fate and effects*. S. 331-356. Chapman & Hall, London, S. 331-356
- Le XC, Cullen WR, Reimer KJ (1994) Effect of cysteine on the speciation of arsenic by using hydride generation atomic-absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 285:277-285
- Le XC, Lu XF, Ma MS, Cullen WR, Aposhian HV, Zheng BS (2000) Speciation of key arsenic metabolic intermediates in human urine. *Analytical Chemistry* 72:5172-5177
- Léonard A, Jaquet P, Lauwerys RR (1983) Carcinogenicity and tetragenicity of mercury. *Mutation Research* 114:1-18.
- Léonard A, Lauwerys RR (1980) Carcinogenicity, tetragenicity and mutagenicity of arsenic. *Mutation Research* 75: 49-62
- Lewis BL, Mayer HP (1993) Biogeochemistry of methylgermanium species in natural waters. *Metal Ions in Biological Systems* 29:79-99
- Lümers L (2005) Korngrößenabhängige Verteilung metall(oid)organischer Verbindungen in Gewässersedimenten. Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen
- Maeda S, Inoue R, Kozono T, Tokuda T, Ohiki A, Takeshita T (1990) Arsenic metabolism in a freshwater food chain. *Chemosphere* 20: 101-108
- Maillefer S, Lehr CR, Cullen WR (2003) The analysis of volatile trace compounds in landfill gases, compost heaps and forest air. *Applied Organometallic Chemistry* 17:154-160
- Martin FM, Tseng CM, Belin C, Quevauviller P, Donard OFX (1994) Interferences generated by organic and inorganic compounds during organotin speciation

using hydride generation coupled with cryogenic trapping, gas-chromatographic separation and detection by atomic-absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 286:343-355

Menzel B (2005) Untersuchung metall(oid)organischer Verbindungen in Kompost. Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen

Mester Z, Sturgeon RE (2001) Detection of volatile arsenic chloride species during hydride generation: a new prospectus. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 16:470-474

Michalke KT (1999) Biogenese flüchtiger Metall(oid)-Verbindungen. Dissertation, Universität-GH Essen

Minagawa K, Takizawa Y (1980) Determination of very low levels of inorganic and organic mercury in natural waters by cold-vapor atomic absorption spectrometry after preconcentration on a chelating resin. *Analytica Chimica Acta* 115, 103-110

Moens L, DeSmaele T, Dams R, VandenBroeck P, Sandra P (1997) Sensitive, simultaneous determination of organomercury, -lead, and -tin compounds with headspace solid phase microextraction capillary gas chromatography combined with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 69:1604-1611

Montaser A, Minnich MG, Liu H, Gustavson AGT, Browner RF (1998) Fundamental aspects of liquid sample introduction in ICP spectrometry. In: Montaser A (Hrsg.) *Inductively coupled plasma mass spectrometry*. Wiley-VCH, New York, S 355-420

Petrack JS, Ayala-Fierro F, Cullen WR, Carter DE, Aposhian HV (2000) Monomethylarsonous acid (MMA(III)) is more toxic than arsenite in Chang human hepatocytes. *Toxicology and Applied Pharmacology* 163:203-207

Poperechna N, Heumann KG (2005) Simultaneous multi-species determination of trimethyllead, monomethylmercury and three butyltin compounds by species-specific isotope dilution GC-ICP-MS in biological samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 383:153-159

Postendörfer J, Gebhart J, Röbig G (1977) Effect of evaporation on the size distribution of nebulized aerosol. *Journal Aerosol Science* 8:371-380

- Quevauviller P, Astruc M, Ebdon L, Muntau H, Cofino W, Morabito R, Griepink B (1996) A programme to improve the quality of butyltin determinations in environmental matrices. *Mikrochimica Acta* 123:163-173
- Quevauviller P, Martin F, Belin C, Donard OFX (1993) Matrix effects in the determination of butyltin compounds in environmental samples by GC-AAS after hydride generation. *Applied Organometallic Chemistry* 7:149-157
- Raabe M, Diaz-Bone RA, Denecke M, Hirner AV, Widmann R (2005) Metall(oid)-organische Verbindungen in Kompostwerken. *Müllmagazin*, 2: 37-39
- Rebling A (in Vorbereitung) Zeitaufgelöste Untersuchung der Biomethylierung während der Kompostierung – Ermittlung potentieller Bildungsdaten. Diplomarbeit, Universität-GH Essen
- Ridley WP, Dizikes LJ, Wood JM (1977) Biomethylation of toxic elements in the environment. *Science* 197: 329-332
- Robbins WB, Caruso JA (1979) *Analytical Chemistry* 51: 889A
- Rosenberg E, Ariese F (2001) Quality control in speciation analysis. In: Ebdon L (Hrsg.) Trace element speciation for environment, food and health. Royal Society of Chemistry, Cambridge, S. 17-49
- Ryckeboer J, Cops S, Coosemans J (2002) The fate of plant pathogens and seeds during anaerobic digestion and aerobic composting of source separated household wastes. *Compost Science & Utilization* 10:204-216
- Schubert P, Rosenberg E, Grasserbauer M (2000) Optimization of a sample preparation procedure for the speciation of organotin compounds in sediment samples using GC-AED. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 78:185-204
- Szpunarlobinska J, Witte C, Łobinski R, Adams FC (1995) Separation techniques in speciation analysis for organometallic species. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 351:351-377
- TA Luft (2002) Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft. (Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz). Gemeinsames Ministerialblatt des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit 25-29: 511-605

- TA Siedlungsabfall (TASi) (1993) Technische Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen (Dritte Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz). Bundesanzeiger 99a
- Tamaki S, Frankenberger WT (1992) Environmental biochemistry of arsenic. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 124:79-110
- Taylor HE (2001) Inductively coupled plasma-mass spectrometry: Practices and techniques. Academic Press, San Diego
- Thayer JS (1984) Organometallic compounds and living organisms. Academic Press, Orlando.
- Thayer JS (1995) Environmental chemistry of the heavy elements: Hydro and organo compounds. VHC Publishers, Weinheim
- Thayer JS (2002) Biological methylation of less-studied elements. *Applied Organometallic Chemistry* 16:677-691
- Thomas R (2004) Practical guide to ICP-MS. Dekker, New York
- Tseng CM, Amouroux D, Brindle ID, Donard OFX (2000) Field cryofocussing hydride generation applied to the simultaneous multi-elemental determination of alkyl-metal(loid) species in natural waters using ICP-MS detection. *Journal of Environmental Monitoring* 2:603-612
- Vather M, Marafante E (1988) In vivo methylation and detoxification of arsenic. In Craig PJ und Challenger F (Hrsg.) *The biological alkylation of heavy elements*. Royal Society of Chemistry, London
- Weber JH (1997) Speciation of methylarsenic, methyl- and butyltin, and methylmercury compounds and their inorganic analogues by hydride derivatization. *Trends in Analytical Chemistry* 16:73-78
- Wehmeier S, Raab A, Feldmann J (2004) Investigations into the role of methylcobalamin and glutathione for the methylation of antimony using isotopically enriched antimony(V). *Applied Organometallic Chemistry* 18:631-639
- Zakharyan R, Wu Y, Bogdan GM, Aposhian HV (1995) Enzymatic methylation of arsenic compounds - Assay, partial-purification, and properties of arsenite methyltransferase and monomethylarsonic acid methyltransferase of rabbit liver. *Chemical Research in Toxicology* 8:1029-1038

9 Anhang

9.1 Derivatisierung von Standards mittels pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS

Tab. 9-1: Speziesmuster bei Analyse von Organometall(oid)en mittels pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS. Eingesetzt wurden entweder die Spezies verschiedener Elemente eines Methylierungsgrades bzw. ein Multistandard mit allen zur Verfügung stehende methylierten Spezies sowie Mono- und Dibutylzinn (jeweils fett hervorgehoben). Angegeben sind Mittelwerte und relative Standardabweichungen von Dreifachbestimmungen.

Mengen in ng	Einge- setzt	Mono- methyle	rel. Stabw.	Di- methyle	rel. Stabw.	Tri- methyle	rel. Stabw.	Multi- standard	rel. Stabw.
AsH ₃	0	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-
(CH ₃)AsH ₂	508	510,7	1,0%	0,8	9,1%	0,2	6,6%	505,4	1,9%
(CH ₃) ₂ AsH	510	<NWG	-	503,3	0,3%	7,2	1,1%	514,4	0,2%
(CH ₃) ₃ As	477	<NWG	-	<NWG	-	448,5	1,8%	457,7	1,1%
SnH ₄	0	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-
(CH ₃)SnH ₃	171	159,7	0,5%	0,2	3,2%	<NWG	-	159,4	0,7%
(CH ₃) ₂ SnH ₂	227	7,8	1,0%	189,3	1,0%	0,2	1,1%	199,4	0,2%
(CH ₃) ₃ SnH	194	<NWG	-	<NWG	-	231,29	0,6%	234,1	0,1%
(C ₄ H ₉)SnH ₃	170	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	399,7	0,6%
(C ₄ H ₉) ₂ SnH ₂	176	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-	375,6	4,8%
SbH ₃	0	n.u.	-	n.u.	-	2,8	6,7%	2,9	8,1%
(CH ₃)SbH ₂	0	n.u.	-	n.u.	-	1,0	14,6%	1,6	37,8%
(CH ₃) ₂ SbH	0	n.u.	-	n.u.	-	14,4	30,0%	14,9	20,5%
(CH ₃) ₃ Sb	332	n.u.	-	n.u.	-	308,5	2,1%	312,5	2,4%

9.2 Validierung der pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS an Kompost mittels Standardaddition

Tab. 9-2: Nach Derivatisierung von Standardgemischen über IIC bestimmte Mengen. Die eingesetzten Standards wurden fett hervorgehoben. Angegeben sind die Mittelwerte und relativen Standardabweichungen von Vierfachbestimmungen. Die eingesetzten Mengen sind in Tab. 4-2 angegeben.

Spezies	50 µl Multi-standard	rel. Stabw.	200 µl Multi-standard	rel. Stabw.	500 µl Multi-standard	rel. Stabw.
AsH ₃	<NWG	-	<NWG	-	1,002	4,9%
(CH₃)AsH₂	294,327	1,3%	1172,691	1,3%	2926,443	0,7%
(CH₃)₂AsH	506,770	2,1%	2022,285	0,6%	4942,738	0,5%
(CH₃)₃As	438,214	1,0%	1765,826	1,1%	4466,232	0,8%
SnH ₄	<NWG	-	<NWG	-	<NWG	-
(CH₃)SnH₃	35,285	0,5%	143,369	0,6%	345,235	0,7%
(CH₃)₂SnH₂	47,912	1,3%	192,500	1,4%	472,494	0,9%
(CH ₃) ₃ SnH	0,037	3,7%	0,116	5,4%	0,406	18,8%
(C₄H₉)SnH₃	40,727	2,8%	162,306	0,9%	399,557	0,4%
SbH ₃	0,211	10,6%	0,728	18,1%	1,494	2,1%
(CH ₃)SbH ₂	0,156	26,0%	0,522	4,2%	1,342	7,9%
(CH ₃) ₂ SbH	1,240	32,9%	4,645	1,5%	12,016	20,9%
(CH₃)₃Sb	24,834	3,1%	104,394	0,6%	261,607	0,8%

9.3 Untersuchung der Abhängigkeit der Aufkonzentration von Zerstäuberparametern

Tab. 9-3: Signalintensitäten und relative Standardabweichung der Multielement-Ausgangslösung mit einer Elementkonzentration von 100 µg/L. Angegeben sind die Mittelwerte von n=5 Einzelmessungen in cps (Zähimpulse pro Sekunde).

	⁶⁹ Ga	⁷² Ge	⁷⁵ As	⁸⁹ Y	¹⁰³ Rh	¹¹⁵ In	¹¹⁸ Sn	¹²¹ Sb	¹²⁶ Te	¹³³ Cs	²⁰² Hg	²⁰⁵ Tl	²⁰⁹ Bi
Mittelwert	1525680	444825	260566	3197425	2819274	2817640	816456	947568	138513	2517438	378648	2594554	2835150
Stabw	0,9%	0,7%	0,6%	0,5%	0,6%	0,7%	0,6%	0,6%	0,5%	0,9%	0,5%	0,6%	0,5%

Tab. 9-4: Relative Signalintensität der Ablauflösungen in Bezug zur Ausgangslösung. Die relative Standardabweichung wurde aus ca. 30 Datenpunkten einer Einzelmessung bestimmt. Mittelwert und Standardabweichung wurden formal wie in Tab. 9-3 angegeben.

Peristaltik-pumpen-geschwindigkeit [rps]	Carrier-fluss [L/min]	Makeup-fluss [L/min]	⁶⁹ Ga	⁷² Ge	⁷⁵ As	⁸⁹ Y	¹⁰³ Rh	¹¹⁵ In	¹¹⁸ Sn	¹²¹ Sb	¹²⁶ Te	¹³³ Cs	²⁰² Hg	²⁰⁵ Tl	²⁰⁹ Bi
0,03	0,45	0,25	83,7%	84,4%	84,0%	85,2%	81,5%	82,8%	78,0%	75,1%	85,5%	83,5%	76,0%	84,0%	76,8%
			2,5%	1,1%	1,2%	3,7%	1,3%	2,2%	0,7%	0,4%	0,5%	0,6%	0,9%	1,2%	0,5%
0,03	0,55	0,35	100,0%	100,7%	100,4%	100,3%	100,1%	99,9%	97,1%	96,9%	100,5%	99,8%	95,7%	100,0%	98,8%
			3,0%	1,3%	1,3%	3,5%	1,3%	2,3%	1,2%	1,1%	1,0%	1,1%	1,1%	1,5%	1,0%
0,03	0,65	0,45	100,5%	101,2%	100,9%	100,8%	100,6%	100,4%	99,1%	98,1%	101,0%	100,3%	97,7%	100,5%	99,3%
			2,9%	1,2%	1,0%	2,5%	1,1%	1,8%	0,7%	0,6%	1,1%	1,0%	0,9%	1,3%	0,4%
0,03	0,75	0,55	101,8%	102,7%	102,5%	102,6%	102,5%	101,2%	99,2%	100,1%	101,8%	101,8%	99,1%	101,5%	101,1%
			2,7%	1,1%	1,5%	2,3%	0,9%	2,1%	0,9%	0,9%	1,1%	0,8%	0,9%	1,4%	0,7%
0,03	0,85	0,65	102,8%	102,8%	102,4%	102,8%	103,3%	102,1%	100,7%	101,9%	102,6%	102,9%	100,5%	102,3%	102,1%
			3,6%	1,2%	1,0%	2,7%	0,9%	2,3%	0,7%	0,6%	0,8%	0,9%	0,8%	1,4%	0,7%
0,03	0,95	0,75	103,3%	102,9%	103,0%	102,2%	103,9%	102,5%	101,2%	102,0%	102,1%	102,2%	98,9%	102,3%	102,0%
			2,8%	1,0%	1,0%	2,2%	0,9%	2,2%	0,9%	0,5%	0,6%	0,9%	1,0%	1,3%	0,9%
0,03	1,05	0,85	104,2%	104,2%	103,9%	103,2%	104,6%	103,1%	102,1%	102,9%	103,1%	103,5%	100,7%	103,2%	102,8%
			2,7%	1,0%	1,3%	2,6%	1,0%	2,5%	0,9%	0,8%	1,0%	0,8%	0,8%	1,8%	0,6%
0,05	0,45	0,25	102,0%	100,7%	100,7%	100,5%	101,6%	100,1%	99,5%	100,0%	101,3%	100,9%	99,9%	100,4%	100,3%
			2,8%	1,4%	1,3%	2,8%	1,3%	2,0%	1,1%	0,8%	1,0%	1,2%	0,7%	1,8%	0,9%
0,05	0,55	0,35	100,0%	99,6%	99,7%	100,9%	101,3%	100,3%	99,3%	100,0%	100,3%	99,8%	100,6%	100,0%	100,2%
			3,6%	1,4%	1,4%	3,2%	1,5%	2,2%	0,9%	1,0%	0,8%	0,9%	0,8%	1,7%	0,9%
0,05	0,65	0,45	101,5%	101,0%	100,6%	101,7%	102,0%	101,2%	100,7%	101,4%	101,1%	101,1%	102,0%	101,7%	101,6%
			2,9%	1,2%	1,2%	2,5%	1,1%	2,3%	0,9%	0,4%	0,5%	0,7%	1,1%	1,7%	0,6%
0,05	0,75	0,55	102,4%	101,6%	101,7%	102,3%	102,5%	101,6%	100,8%	101,7%	101,8%	101,9%	102,2%	101,7%	101,7%
			3,0%	1,2%	0,9%	3,4%	1,4%	1,9%	0,8%	0,5%	0,7%	1,1%	0,7%	1,3%	0,5%
0,05	0,85	0,65	101,4%	101,1%	101,4%	101,8%	102,1%	101,9%	100,9%	101,7%	101,8%	101,9%	102,3%	102,0%	101,7%
			3,3%	1,2%	1,5%	2,4%	0,8%	2,2%	1,0%	0,5%	0,8%	0,8%	0,6%	1,5%	0,5%
0,05	0,95	0,75	100,6%	101,0%	101,1%	100,9%	101,5%	101,4%	100,9%	101,6%	101,4%	101,4%	102,2%	101,9%	101,5%
			2,8%	1,0%	1,0%	3,0%	0,9%	2,0%	0,7%	0,4%	0,5%	0,8%	0,7%	1,6%	0,5%
0,05	1,05	0,85	101,7%	102,6%	102,8%	102,3%	102,8%	102,1%	101,7%	102,5%	102,3%	102,2%	102,5%	102,1%	102,1%
			2,2%	1,0%	1,4%	2,6%	1,0%	1,7%	0,7%	0,8%	0,9%	1,4%	0,8%	1,3%	0,8%
0,08	0,45	0,25	101,2%	101,6%	101,8%	102,2%	102,0%	101,4%	101,5%	101,6%	101,4%	101,7%	101,8%	101,1%	101,1%
			3,3%	1,4%	1,6%	3,0%	1,2%	2,6%	0,9%	0,8%	1,0%	0,8%	0,5%	1,3%	0,8%
0,08	0,55	0,35	99,8%	99,9%	99,7%	100,4%	100,7%	100,4%	99,6%	99,2%	99,7%	100,0%	100,4%	100,2%	100,1%
			3,3%	1,6%	1,7%	2,6%	0,9%	2,1%	0,9%	1,3%	2,2%	2,3%	0,7%	1,6%	1,2%
0,08	0,65	0,45	100,9%	99,7%	99,7%	100,1%	100,4%	101,1%	100,0%	100,4%	100,4%	100,6%	100,8%	101,3%	100,9%
			3,1%	1,7%	2,2%	2,7%	1,6%	2,2%	0,8%	0,7%	0,9%	0,7%	0,7%	1,5%	0,4%
0,08	0,75	0,55	100,2%	99,9%	99,6%	99,7%	100,1%	100,4%	100,1%	100,4%	100,4%	100,8%	100,9%	101,3%	101,0%
			2,8%	1,0%	1,1%	2,1%	0,8%	1,6%	0,6%	0,4%	0,8%	0,6%	0,8%	1,5%	0,3%
0,08	0,85	0,65	101,6%	100,5%	100,4%	101,1%	100,3%	101,0%	100,7%	100,8%	100,6%	101,5%	101,2%	101,5%	101,3%
			2,8%	0,9%	0,9%	2,4%	0,6%	2,5%	0,4%	0,4%	0,6%	1,0%	0,7%	1,2%	0,6%
0,08	0,95	0,75	101,7%	101,3%	101,3%	101,2%	100,8%	101,1%	100,9%	101,4%	101,2%	102,1%	101,4%	101,9%	101,7%
			2,6%	0,8%	1,1%	2,5%	0,9%	2,2%	1,3%	0,4%	0,6%	1,0%	0,6%	1,4%	0,3%
0,08	1,05	0,85	102,4%	101,4%	101,6%	101,4%	101,6%	101,8%	101,5%	101,7%	101,2%	102,0%	101,0%	101,2%	101,5%
			2,4%	0,8%	1,3%	2,4%	0,8%	1,9%	0,9%	0,5%	0,9%	0,8%	0,6%	1,2%	0,4%

9.4 Bestimmung des Korrekturfaktors der IIC bei unterschiedlichen Zerstäuberparametern

Tab. 9-5: Relative Signalintensität der Ablaflösungen in Bezug zur Ausgangslösung. Angegeben sind die Mittelwerte und relativen Standardabweichungen von Vierfachbestimmungen.

Peristaltik- pumpen- geschwin- digkeit [rps]	Carrier- fluss [L/min]	Makeup- fluss [L/min]	⁹ Be	⁶⁸ Zn	⁶⁹ Ga	⁷² Ge	⁷⁵ As	⁷⁷ Se	⁸⁵ Rb	⁸⁸ Sr	⁸⁹ Y	¹⁰³ Rh
0,03	0,6	0,2	103,6%	138,1%	103,4%	103,0%	103,0%	103,4%	103,5%	104,5%	103,3%	93,3%
			0,7%	0,3%	0,5%	0,5%	0,2%	0,3%	0,3%	0,2%	0,5%	0,1%
0,05	0,6	0,2	101,9%	102,1%	101,9%	101,9%	102,0%	101,7%	102,1%	102,3%	102,0%	98,2%
			0,3%	0,3%	0,6%	0,3%	0,3%	1,3%	0,2%	0,4%	0,3%	0,2%
0,08	0,6	0,2	101,1%	100,9%	100,8%	100,7%	100,6%	99,9%	100,6%	100,7%	100,5%	98,8%
			0,5%	0,4%	0,6%	0,3%	0,3%	0,6%	0,1%	0,1%	0,1%	0,3%
0,03	0,8	0,4	104,8%	105,6%	104,6%	104,6%	104,6%	103,9%	104,9%	105,1%	104,7%	101,3%
			0,3%	0,1%	0,3%	0,3%	0,5%	0,5%	0,0%	0,2%	0,2%	0,0%
0,05	0,8	0,4	103,1%	103,2%	103,1%	103,0%	103,1%	102,6%	103,2%	103,4%	103,5%	101,3%
			0,1%	0,2%	0,2%	0,2%	0,3%	0,1%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%
0,08	0,8	0,4	101,9%	101,5%	101,6%	101,4%	101,5%	101,0%	101,6%	101,7%	101,7%	100,0%
			0,1%	0,1%	0,1%	0,2%	0,2%	0,2%	0,3%	0,3%	0,2%	0,1%
0,03	1,0	0,6	105,8%	106,0%	106,0%	105,8%	105,8%	105,2%	106,3%	106,3%	106,2%	104,3%
			0,1%	0,4%	0,4%	0,2%	0,1%	0,4%	0,4%	0,4%	0,4%	0,3%
0,05	1,0	0,6	104,1%	103,7%	104,3%	103,9%	104,0%	104,3%	104,3%	104,3%	104,2%	102,4%
			0,1%	0,2%	0,4%	0,4%	0,2%	0,5%	0,1%	0,5%	0,3%	0,2%
0,08	1,0	0,6	102,3%	101,8%	102,3%	101,9%	102,0%	101,4%	102,0%	102,2%	102,2%	101,1%
			0,5%	0,4%	0,3%	0,2%	0,3%	0,2%	0,1%	0,4%	0,2%	0,2%

Tab. 9-5 (fortgesetzt)

Peristaltik- pumpen- geschwin- digkeit [rps]	Carrier- fluss [L/min]	Makeup- fluss [L/min]	¹¹⁵ In	¹¹⁸ Sn	¹²¹ Sb	¹²⁶ Te	¹³³ Cs	¹⁴⁰ Ce	²⁰² Hg	²⁰⁵ Tl	²⁰⁸ Pb	²⁰⁹ Bi
0,03	0,6	0,2	103,6%	102,5%	101,2%	103,1%	102,9%	102,9%	52,2%	102,7%	107,1%	102,5%
			0,4%	0,4%	0,2%	0,5%	0,3%	0,4%	1,0%	0,1%	0,3%	0,2%
0,05	0,6	0,2	101,9%	101,5%	100,8%	101,9%	102,0%	101,7%	100,0%	101,5%	102,7%	101,2%
			0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,1%	0,9%	0,3%	0,2%	0,4%
0,08	0,6	0,2	100,7%	100,8%	100,4%	100,9%	100,9%	101,0%	100,7%	101,1%	101,4%	101,1%
			0,4%	0,4%	0,6%	0,7%	0,2%	0,1%	0,2%	0,3%	0,5%	0,3%
0,03	0,8	0,4	104,8%	104,3%	104,0%	104,2%	104,4%	104,1%	101,1%	104,2%	105,5%	104,0%
			0,2%	0,2%	0,2%	0,5%	0,7%	0,2%	0,9%	0,2%	0,2%	0,2%
0,05	0,8	0,4	103,4%	103,1%	102,9%	103,2%	103,1%	103,1%	101,2%	102,9%	103,3%	102,8%
			0,0%	0,1%	0,2%	0,5%	0,4%	0,4%	0,4%	0,1%	0,3%	0,1%
0,08	0,8	0,4	101,8%	101,5%	101,2%	101,4%	101,8%	101,8%	101,2%	101,9%	102,1%	101,5%
			0,4%	0,4%	0,5%	0,3%	0,5%	0,1%	0,7%	0,4%	0,3%	0,3%
0,03	1,0	0,6	106,8%	106,2%	106,3%	105,8%	106,1%	106,2%	102,5%	105,9%	120,3%	105,9%
			0,1%	0,1%	0,1%	0,5%	0,1%	0,0%	0,4%	0,3%	0,3%	0,3%
0,05	1,0	0,6	104,2%	103,7%	103,5%	103,6%	104,1%	104,1%	101,5%	104,2%	104,4%	103,7%
			0,1%	0,1%	0,1%	0,0%	0,3%	0,3%	0,2%	0,1%	0,3%	0,4%
0,08	1,0	0,6	102,7%	102,4%	102,4%	102,3%	102,3%	102,3%	101,3%	102,1%	102,4%	102,0%
			0,3%	0,3%	0,3%	0,4%	0,2%	0,3%	1,0%	0,2%	0,1%	0,1%

Tab. 9-6: Konzentration der Ablaflösungen nach Zerstäubung von Spüllösungen in Bezug zur Multielement-Ausgangslösung. Angegeben sind die Werte einer Einfachfachbestimmung.

Spüllösung	⁹ Be	⁶⁸ Zn	⁶⁹ Ga	⁷² Ge	⁷⁵ As	⁷⁷ Se	⁸⁵ Rb	⁸⁸ Sr	⁸⁹ Y	¹⁰³ Rh
0,65% HNO ₃ vor Meßbeginn	<0,0%	1,42%	<0,0%	0,08%	<0,0%	<0,0%	<0,0%	0,28%	0,02%	0,02%
0,65% HNO ₃ vor Meßbeginn	<0,0%	0,60%	0,01%	0,06%	<0,0%	<0,0%	<0,0%	0,11%	0,02%	0,01%
0,65% HNO ₃	32,18%	38,29%	31,03%	29,81%	29,88%	29,79%	29,58%	30,37%	29,79%	30,56%
0,65% HNO ₃	17,88%	17,24%	17,26%	16,51%	16,17%	15,56%	16,90%	21,53%	16,94%	13,76%
0,65% HNO ₃	1,05%	4,42%	1,00%	0,93%	0,97%	0,96%	1,00%	1,27%	1,01%	1,50%
6% HNO ₃ +2% HCl	0,74%	3,52%	0,61%	<0,0%	n.b.	<0,0%	0,81%	0,93%	0,83%	70,91%
6% HNO ₃ +2% HCl	0,27%	1,17%	0,28%	1,95%	n.b.	9,09%	0,33%	0,47%	0,28%	10,10%
1% KOH	0,45%	2,13%	0,51%	17,55%	13,74%	63,09%	<0,0%	<0,0%	0,56%	20,99%
1% KOH	0,47%	2,15%	0,52%	16,85%	13,91%	64,03%	<0,0%	<0,0%	0,56%	21,38%

Tab. 9-6 (fortgesetzt)

Spüllösung	¹¹⁵ In	¹¹⁸ Sn	¹²¹ Sb	¹²⁶ Te	¹³³ Cs	¹⁴⁰ Ce	²⁰² Hg	²⁰⁵ Tl	²⁰⁸ Pb	²⁰⁹ Bi
0,65% HNO ₃ vor Meßbeginn	0,01%	0,33%	0,02%	0,00%	<0,0%	<0,0%	<0,0%	<0,0%	0,88%	<0,0%
0,65% HNO ₃ vor Meßbeginn	0,01%	0,19%	0,02%	0,01%	<0,0%	<0,0%	<0,0%	<0,0%	0,16%	<0,0%
0,65% HNO ₃	31,26%	33,83%	36,86%	30,57%	29,61%	30,57%	28,48%	32,57%	36,20%	33,53%
0,65% HNO ₃	16,94%	20,33%	20,05%	16,92%	16,39%	18,14%	3,22%	18,11%	17,93%	18,42%
0,65% HNO ₃	1,02%	1,29%	2,64%	1,00%	0,95%	1,06%	0,73%	1,10%	2,64%	1,38%
6% HNO ₃ +2% HCl	0,80%	<0,0%	8,42%	0,56%	0,76%	0,84%	6,79%	0,88%	1,74%	4,85%
6% HNO ₃ +2% HCl	0,25%	<0,0%	15,30%	0,19%	0,30%	0,28%	2,38%	0,33%	0,36%	0,61%
1% KOH	0,96%	20,07%	12,20%	0,36%	0,23%	0,49%	1,28%	0,35%	1,08%	0,50%
1% KOH	0,98%	20,26%	12,62%	0,35%	0,24%	0,50%	1,29%	0,36%	1,09%	0,50%

9.5 Metall(oid)organische Verbindungen in einer Altlast und einem Altstandort

Tab. 9-7: Konzentration metall(oid)organischer Verbindungen in einer Altablagerung (Proben 1-5) und einem Altstandort (Proben 6-8) in µg/kg Feuchtgewicht der Feinbodenfraktion. Die sicher quantifizierbaren Konzentrationen sind fett wiedergegeben, die übrigen Werte (anorganische Spezies, Dibutylzinn) wurden zur Abschätzung der Größenordnung angegeben.

µg/kg Frischgewicht	Probe 1	rel. Stabw.	Probe 2a	rel. Stabw.	Probe 2b	rel. Stabw.	Probe 3a	rel. Stabw.	Probe 3b	rel. Stabw.
GeH ₄	n.b.		59	39,9%	130	21,7%	190	1,8%	365	16,3%
(CH ₃)GeH ₃	0,128	14,0%	0,153	18,4%	0,178	64,0%	0,315	13,2%	0,390	43,2%
(CH ₃) ₂ GeH ₂	<NWG		<NWG		<NWG		<NWG		<NWG	
(CH ₃) ₃ GeH	0,082	2,3%	0,048	10,6%	0,121	16,3%	0,139	11,7%	0,136	16,5%
AsH ₃	n.b.		6766	62,5%	7148	3,8%	6457	20,7%	10467	29,5%
(CH ₃)AsH ₂	5,362	8,5%	19,491	39,8%	47,586	16,2%	24,194	14,8%	203,506	25,7%
(CH ₃) ₂ AsH	2,392	44,2%	0,524	12,6%	1,270	32,5%	0,870	57,1%	12,254	6,3%
(CH ₃) ₃ As	0,711	56,5%	<NWG		<NWG		0,123	30,7%	3,318	66,8%
SnH ₄	133	0,0%	2035	79,0%	1592	0,0%	1354	1,7%	4577	98,3%
(CH ₃)SnH ₃	1,798	48,9%	7,474	15,5%	9,974	18,3%	31,670	11,6%	176,088	20,4%
(CH ₃) ₂ SnH ₂	1,618	52,4%	2,424	26,6%	1,921	13,3%	4,311	14,1%	66,495	11,1%
(CH ₃) ₃ SnH	<NWG		6,844	24,8%	10,654	18,1%	16,884	34,3%	31,913	21,1%
(C ₄ H ₉)SnH ₃	1,574	41,3%	<NWG		<NWG		<NWG		1,386	37,6%
(C ₄ H ₉) ₂ SnH ₂	0,785	136,8%	<NWG		<NWG		<NWG		1,261	20,1%
SbH ₃	399	65,0%	640	43,7%	800	4,6%	873	30,6%	2026	15,3%
(CH ₃)SbH ₂	3,397	41,4%	3,227	28,0%	1,981	8,5%	0,912	28,1%	12,532	11,2%
(CH ₃) ₂ SbH	0,184	56,0%	0,057	23,3%	0,071	18,0%	0,070	43,7%	0,199	23,9%
(CH ₃) ₃ Sb	0,039	62,6%	0,014	83,2%	0,014	8,7%	0,020	57,3%	0,055	53,2%
(CH ₃) ₂ Te	<NWG		0,007	0,0%	<NWG		0,064	63,0%	0,054	14,1%

Tab. 9-7 (fortgesetzt)

µg/kg Frischgewicht	Probe 4	rel. Stabw.	Probe 5	rel. Stabw.	Probe 5a	rel. Stabw.	Probe 6b	rel. Stabw.	Probe 6c	rel. Stabw.
GeH ₄	71	12,2%	22	107,1%	51	15,1%	34	0,0%	12	0,0%
(CH ₃)GeH ₃	<NWG		<NWG		<NWG		<NWG		<NWG	
(CH ₃) ₂ GeH ₂	<NWG		<NWG		<NWG		<NWG		<NWG	
(CH ₃) ₃ GeH	0,039	10,2%	<NWG		0,034	8,7%	0,029	0,0%	<NWG	
AsH ₃	8447	45,5%	2670	0,0%	3650	53,0%	2457	11,9%	4255	0,0%
(CH ₃)AsH ₂	2,609	31,1%	1,403	35,1%	2,729	17,3%	6,276	16,8%	9,350	8,4%
(CH ₃) ₂ AsH	0,267	18,1%	0,322	23,1%	0,462	18,9%	0,760	12,5%	1,869	11,6%
(CH ₃) ₃ As	0,033	16,4%	0,146	0,0%	0,147	22,2%	0,141	10,1%	0,051	41,1%
SnH ₄	376	22,5%	334	11,2%	269	47,3%	304	55,7%	93	0,0%
(CH ₃)SnH ₃	5,050	4,5%	0,677	12,7%	1,358	13,2%	0,434	31,1%	<NWG	
(CH ₃) ₂ SnH ₂	0,453	22,2%	<NWG		1,049	32,8%	<NWG		0,196	22,3%
(CH ₃) ₃ SnH	<NWG		0,772	0,0%	<NWG		0,228	43,3%	<NWG	
(C ₄ H ₉)SnH ₃	<NWG		0,547	28,7%	0,874	29,7%	2,304	56,0%	<NWG	
(C ₄ H ₉) ₂ SnH ₂	<NWG		<NWG		<NWG		<NWG		<NWG	
SbH ₃	437	42,0%	43	31,5%	181	61,3%	189	27,6%	19	15,6%
(CH ₃)SbH ₂	1,918	10,9%	3,740	21,1%	1,046	5,5%	2,419	18,9%	0,655	9,6%
(CH ₃) ₂ SbH	0,063	67,3%	2,008	27,1%	0,188	29,1%	0,183	28,7%	0,077	18,0%
(CH ₃) ₃ Sb	<NWG		0,036	41,5%	0,008	25,1%	0,007	41,6%	0,002	80,1%
(CH ₃) ₂ Te	0,031	16,5%	0,011	19,2%	<NWG		<NWG		<NWG	

Tab. 9-7 (fortgesetzt)

µg/kg Frischgewicht	Probe 7a	rel. Stabw.	Probe 7b	rel. Stabw.	Probe 8a	rel. Stabw.	Probe 8b	rel. Stabw.	Probe 8c	rel. Stabw.
GeH ₄	47	15,7%	20	57,2%	<NWG		13	9,7%	8	42,2%
(CH ₃)GeH ₃	<NWG		0,112	49,6%	<NWG		<NWG		<NWG	
(CH ₃) ₂ GeH ₂	<NWG		<NWG		<NWG		<NWG		<NWG	
(CH ₃) ₃ GeH	0,034	10,7%	0,040	36,4%	0,090	51,2%	0,024	26,0%	0,025	10,5%
AsH ₃	1957	71,9%	3177	56,2%	n.b.		165	2,1%	1277	20,5%
(CH ₃)AsH ₂	0,937	28,9%	1,284	29,0%	1,974	13,1%	0,924	28,7%	0,194	26,8%
(CH ₃) ₂ AsH	0,269	16,7%	0,358	36,6%	0,365	11,6%	0,043	48,4%	0,050	16,8%
(CH ₃) ₃ As	1,036	0,0%	<NWG		0,035	12,5%	<NWG		<NWG	
SnH ₄	166	58,2%	307	49,9%	n.b.		2	14,4%	55	27,1%
(CH ₃)SnH ₃	5,177	40,8%	2,858	23,4%	3,078	9,5%	0,271	58,2%	0,661	40,5%
(CH ₃) ₂ SnH ₂	0,819	26,6%	0,820	40,5%	0,212	23,4%	<NWG		0,398	48,1%
(CH ₃) ₃ SnH	0,204	26,5%	<NWG		0,223	33,4%	<NWG		<NWG	
(C ₄ H ₉)SnH ₃	<NWG		<NWG		<NWG		<NWG		0,711	54,0%
(C ₄ H ₉) ₂ SnH ₂	<NWG		<NWG		<NWG		<NWG		<NWG	
SbH ₃	239	70,5%	215	53,4%	328	2,0%	44	89,1%	38	47,8%
(CH ₃)SbH ₂	7,132	15,8%	0,389	23,8%	0,944	21,9%	0,157	14,6%	1,080	30,3%
(CH ₃) ₂ SbH	2,394	48,7%	0,048	11,9%	0,054	50,6%	<NWG		0,078	41,2%
(CH ₃) ₃ Sb	0,013	83,9%	<NWG		<NWG		<NWG		0,001	13,8%
(CH ₃) ₂ Te	<NWG		<NWG		<NWG		<NWG		<NWG	

Tab. 9-7 (fortgesetzt)

µg/kg Frischgewicht	Probe 8d	rel. Stabw.	Probe 8e	rel. Stabw.	Probe 8f	rel. Stabw.	Probe 8g	rel. Stabw.	Probe 8h	rel. Stabw.
GeH ₄	22	0,0%	84	39,1%	1	0,0%	5	0,0%	7	17,2%
(CH ₃)GeH ₃	0,133	47,5%	0,303	3,7%	<NWG		<NWG		<NWG	
(CH ₃) ₂ GeH ₂	<NWG		<NWG		<NWG		<NWG		<NWG	
(CH ₃) ₃ GeH	0,038	35,5%	0,132	59,8%	<NWG		<NWG		0,020	2,5%
AsH ₃	4874	0,0%	8605	47,1%	5025	3,6%	1976	10,7%	1177	45,5%
(CH ₃)AsH ₂	0,583	21,1%	6,421	60,3%	0,561	10,7%	0,784	13,6%	0,539	24,2%
(CH ₃) ₂ AsH	0,406	43,0%	1,820	36,4%	0,426	11,3%	0,033	37,2%	0,026	45,6%
(CH ₃) ₃ As	0,033	52,0%	0,134	30,9%	<NWG		<NWG		<NWG	
SnH ₄	259	0,0%	514	43,8%	93	3,8%	38	21,4%	77	20,1%
(CH ₃)SnH ₃	6,705	18,1%	18,166	2,5%	0,572	19,0%	<NWG		<NWG	
(CH ₃) ₂ SnH ₂	1,397	30,1%	3,956	17,5%	0,532	20,8%	<NWG		<NWG	
(CH ₃) ₃ SnH	0,334	32,6%	1,984	47,0%	<NWG		<NWG		<NWG	
(C ₄ H ₉)SnH ₃	<NWG		1,453	24,2%	0,666	13,7%	<NWG		<NWG	
(C ₄ H ₉) ₂ SnH ₂	<NWG		<NWG		<NWG		<NWG		<NWG	
SbH ₃	197	23,9%	607	34,1%	101	9,3%	19	54,4%	17	48,5%
(CH ₃)SbH ₂	2,564	9,0%	1,981	36,3%	0,221	2,6%	0,131	10,0%	0,154	14,3%
(CH ₃) ₂ SbH	0,221	25,2%	0,075	24,8%	0,027	14,9%	<NWG		<NWG	
(CH ₃) ₃ Sb	<NWG		<NWG		<NWG		<NWG		<NWG	
(CH ₃) ₂ Te	<NWG		<NWG		<NWG		<NWG		<NWG	

9.6 Metall(oid)organische Verbindungen in Komposten aus industriellen Kompostierungsanlagen aus NRW

Tab. 9-8: Konzentration metal(oid)organischer Verbindungen in Kompost und Prozesswässern aus Kompostierungsanlagen ermittelt über HG-GC-ICP-MS nach Grüter et al. (2000). Angegeben sind die Mittelwerte in µg/kg Feuchtgewicht bzw. µg/L einer Doppelbestimmung. Die Gesamtgehalte wurden über ICP-MS nach Mikrowellendruckaufschluss ermittelt. Eingesetzte Abfallart: B: Biomüll, G: Grünabfall, M: Gemischter Abfall

Konzentration [µg/kg Feuchtgewicht]	Kom- post Nr. 1	Kom- post Nr. 2	Kom- post Nr. 3	Kom- post Nr. 4	Kom- post Nr. 5	Kom- post Nr. 6	Kom- post Nr. 7	Kom- post Nr. 8	Kom- post Nr. 9	Kom- post Nr. 10
rel. Trockengewicht	76,8%	73,2%	73,2%	55,5%	63,7%	79,4%	n.b.	65,9%	65,3%	64,9%
Eingesetzte Müllart	M	M	M	M	M	M	M	M	M	M
(CH ₃)AsH ₂	0,041	19,328	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	1,147	0,028	0,060	26,211
(CH ₃) ₂ AsH	<NWG	9,912	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	11,518	<NWG	<NWG	8,116
(CH ₃) ₃ As	<NWG	0,702	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	1,098	<NWG	<NWG	0,244
As Gesamtgehalt	3832	2961	1372	755	2740	2506	n.b.	2634	3376	1421
Methylierungsrate As	0,00%	1,01%	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	n.b.	0,00%	0,00%	2,43%
(CH ₃)SnH ₃	0,422	0,767	0,473	1,285	<NWG	0,395	0,790	0,802	0,581	1,658
(CH ₃) ₂ SnH ₂	<NWG	<NWG	<NWG	0,043	<NWG	<NWG	0,035	<NWG	<NWG	0,054
(CH ₃) ₃ SnH	<NWG	<NWG	<NWG	0,001	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	0,015
Sn Gesamtgehalt	2514	1861	860	515	1225	1122	n.b.	1386	4698	867
Methylierungsrate Sn	0,02%	0,04%	0,06%	0,26%	0,00%	0,04%	n.b.	0,06%	0,01%	0,20%
(CH ₃)SbH ₂	<NWG	0,165	<NWG	0,188	<NWG	<NWG	0,335	<NWG	<NWG	0,239
(CH ₃) ₂ SbH	<NWG	0,043	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	0,233	<NWG	<NWG	<NWG
(CH ₃) ₃ Sb	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG
Sb Gesamtgehalt	574	688	261	138	413	321	n.b.	455	358	175
Methylierungsrate Sb	<NWG	0,03%	<NWG	0,14%	<NWG	<NWG	n.b.	<NWG	<NWG	0,14%
Ge Gesamtgehalt	1025	529	258	152	272	291	n.b.	341	517	287
Te Gesamtgehalt	12	9	5	3	7	6	n.b.	9	4	5
Bi Gesamtgehalt	75	92	58	35	68	83	n.b.	64	41	25

Tab. 9-8 (fortgesetzt)

Konzentration [µg/kg Feuchtgewicht]	Kom- post Nr. 11	Kom- post Nr. 12	Kom- post Nr. 13	Kom- post Nr.14	Kom- post Nr.15	Kom- post Nr.16	Kom- post Nr.17	Kom- post Nr.18	Kom- post Nr.19	Kom- post Nr.20
rel. Trockengewicht	65,7%	68,8%	70,7%	83,0%	52,9%	46,7%	54,1%	n.b.	71,1%	n.b.
Eingesetzte Müllart	M	M	G	M	B	B	B	B	M	M
(CH ₃)AsH ₂	21,493	5,073	0,456	0,929	0,853	20,880	2,389	0,075	1,106	3,837
(CH ₃) ₂ AsH	49,536	25,746	0,015	0,893	0,770	10,832	0,391	0,170	1,802	21,053
(CH ₃) ₃ As	13,969	<NWG	<NWG	<NWG	0,406	0,034	0,275	0,189	<NWG	24,996
As Gesamtgehalt	2347	3006	4652	2509	3772	2313	3798	n.b.	3739	n.b.
Methylierungsrate As	3,62%	1,03%	0,01%	0,07%	0,05%	1,37%	0,08%	n.b.	0,08%	n.b.
(CH ₃)SnH ₃	1,292	0,521	0,823	0,418	0,246	0,603	0,352	0,314	1,168	2,094
(CH ₃) ₂ SnH ₂	0,252	0,082	<NWG	<NWG	0,014	0,086	<NWG	<NWG	<NWG	0,210
(CH ₃) ₃ SnH	0,101	0,038	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	0,064
Sn Gesamtgehalt	2165	1895	1791	1498	1771	1914	1418	n.b.	2468	n.b.
Methylierungsrate Sn	0,08%	0,03%	0,05%	0,03%	0,01%	0,04%	0,02%	n.b.	0,05%	n.b.
(CH ₃)SbH ₂	0,310	0,228	0,099	0,116	0,100	0,522	0,203	0,273	0,093	0,383
(CH ₃) ₂ SbH	0,153	0,162	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	0,106
(CH ₃) ₃ Sb	0,071	0,120	<NWG	0,113	0,195	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG
Sb Gesamtgehalt	471	526	771	598	708	343	631	n.b.	667	n.b.
Methylierungsrate Sb	0,11%	0,10%	0,01%	0,04%	0,04%	0,15%	0,03%	n.b.	0,01%	n.b.
Ge Gesamtgehalt	529	722	1777	499	508	365	750	n.b.	787	n.b.
Te Gesamtgehalt	11	14	21	7	10	6	8	n.b.	15	n.b.
Bi Gesamtgehalt	104	81	99	57	75	61	77	n.b.	83	n.b.

Tab. 9-8 (fortgesetzt)

Konzentration [µg/kg Feuchtgewicht]	Kom- post Nr.21	Kom- post Nr.22	Kom- post Nr.23	Kom- post Nr.24	Kom- post Nr.25	Kom- post Nr.26	Kom- post Nr.27	Kom- post Nr.28	Kom- post Nr.29	Kom- post Nr.30
rel. Trockengewicht	63,9%	n.b.	n.b.	45,9%	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Eingesetzte Müllart	G	G	G	B	G	G	G	G	B	M
(CH ₃)AsH ₂	1,602	3,298	0,301	0,107	0,154	0,028	0,092	0,164	0,262	0,383
(CH ₃) ₂ AsH	10,192	8,869	0,808	0,062	0,095	0,316	0,301	1,434	1,334	1,314
(CH ₃) ₃ As	17,724	22,841	1,270	0,043	0,062	0,123	0,128	0,238	0,484	0,485
As Gesamtgehalt	699	n.b.	n.b.	1844	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Methylierungsrate As	4,22%	n.b.	n.b.	0,01%	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
(CH ₃)SnH ₃	0,620	0,674	0,047	0,045	0,071	0,087	0,027	0,054	0,063	0,071
(CH ₃) ₂ SnH ₂	0,086	0,092	0,008	0,037	0,004	<NWG	0,003	0,004	0,015	0,008
(CH ₃) ₃ SnH	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG
Sn Gesamtgehalt	223	n.b.	n.b.	1207	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Methylierungsrate Sn	0,32%	n.b.	n.b.	0,01%	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
(CH ₃)SbH ₂	0,210	0,439	0,017	0,003	0,060	0,131	0,029	0,045	0,021	0,117
(CH ₃) ₂ SbH	0,133	0,230	0,018	0,009	0,009	0,038	0,021	0,058	0,024	0,071
(CH ₃) ₃ Sb	0,377	<NWG	0,014	0,001	0,003	0,005	0,022	0,009	0,003	0,018
Sb Gesamtgehalt	84	n.b.	n.b.	430	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Methylierungsrate Sb	0,86%	n.b.	n.b.	0,00%	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Ge Gesamtgehalt	51	n.b.	n.b.	222	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Te Gesamtgehalt	3	n.b.	n.b.	12	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Bi Gesamtgehalt	4	n.b.	n.b.	71	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

Tab. 9-8 (fortgesetzt)

Konzentration [µg/kg Feuchtgewicht bzw. µg/L]	Kom- post Nr.31	Kom- post Nr.32	Kom- post Nr.33	Kom- post Nr.34	Kom- post Nr.35	Kom- post Nr.36	Prozess- wasser Nr. 1	Prozess- wasser Nr. 2	Prozess- wasser Nr. 3	Prozess- wasser Nr. 4
rel. Trockengewicht	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Eingesetzte Müllart	M	M	M	M	M	M	k.a	k.a	k.a	k.a
(CH ₃)AsH ₂	1,096	1,007	0,960	1,557	2,609	1,250	6,795	0,320	0,026	0,068
(CH ₃) ₂ AsH	2,442	5,056	4,028	16,329	2,531	6,195	24,249	3,000	0,074	0,277
(CH ₃) ₃ As	0,167	1,615	0,301	0,077	0,732	0,814	7,425	0,402	<NWG	0,048
As Gesamtgehalt	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	110	24	n.b.	215
Methylierungsrate As	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	34,89%	15,61%	n.b.	0,18%
(CH ₃)SnH ₃	0,078	1,060	0,603	2,270	0,822	0,774	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG
(CH ₃) ₂ SnH ₂	0,009	0,057	0,024	0,147	0,059	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG
(CH ₃) ₃ SnH	<NWG	0,025	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG
Sn Gesamtgehalt	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	<NWG	<NWG	n.b.	14
Methylierungsrate Sn	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	<NWG	n.b.	<NWG
(CH ₃)SbH ₂	0,102	0,191	0,207	0,302	0,194	0,433	1,086	<NWG	0,005	0,014
(CH ₃) ₂ SbH	0,024	0,207	0,191	0,086	0,139	0,217	2,059	<NWG	0,008	<NWG
(CH ₃) ₃ Sb	0,012	0,047	<NWG	<NWG	0,023	0,167	1,335	<NWG	<NWG	<NWG
Sb Gesamtgehalt	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	15	942	n.b.	402
Methylierungsrate Sb	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	29,12%	<NWG	n.b.	0,00%
Ge Gesamtgehalt	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	<NWG	<NWG	n.b.	11
Te Gesamtgehalt	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	<NWG	<NWG	n.b.	<NWG

9.7 Zeitaufgelöste Untersuchung eines Kompostwerks

Tab. 9-9: Konzentration metall(oid)organischer Spezies in Kompost aus einem kommunalen Kompostwerk in µg/kg Trockengewicht

	2 Stun- den	rel. Stabw.	10 Tage	rel. Stabw.	20 Tage	rel. Stabw.	30 Tage	rel. Stabw.	40 Tage	rel. Stabw.	50 Tage	rel. Stabw.	70 Tage	rel. Stabw.
(CH ₃)AsH ₂	1,534	34%	29,739	41%	19,233	48%	24,979	45%	16,877	58%	5,211	28%	0,266	62%
(CH ₃) ₂ AsH	2,222	33%	68,798	29%	63,884	18%	142,544	41%	98,197	54%	27,974	55%	0,730	50%
(CH ₃) ₃ As	0,126	32%	17,941	9%	2,670	42%	4,761	35%	3,060	59%	1,117	64%	0,044	42%
(CH ₃)SnH ₃	0,847	40%	1,089	51%	1,457	41%	2,008	40%	2,715	58%	1,221	21%	0,032	50%
(CH ₃) ₂ SnH ₂	0,370	38%	0,555	29%	1,273	35%	0,596	39%	1,016	16%	0,709	96%	<NWG	-
(CH ₃) ₃ SnH	0,050	13%	0,069	40%	0,180	69%	0,077	53%	0,095	31%	0,043	46%	<NWG	-
(CH ₃)SbH ₂	2,059	34%	1,673	42%	1,693	14%	1,869	43%	2,093	44%	0,450	29%	0,045	50%
(CH ₃) ₂ SbH	1,023	50%	0,900	37%	1,379	45%	1,046	44%	2,517	38%	0,311	52%	0,023	66%
(CH ₃) ₃ Sb	0,012	51%	0,494	41%	0,186	46%	0,054	30%	0,083	60%	<NWG	-	<NWG	-
(CH ₃) ₂ Te	0,036	13%	0,026	51%	0,029	23%	0,007	44%	0,010	42%	0,013	15%	<NWG	-

Tab. 9-10: Konzentration volatiler metall(oid)organischer Spezies in einem kommunalen Kompostwerk in ng/m³

ng/m ³	Hallen- luft	Hallen- luft	Kompost- miete Tag 10	Kompost- miete Tag 10	Kompost- miete Tag 30	Kompost- miete Tag 30	Kompost- miete Tag 30	Kompost- miete Tag 50	Kompost- miete Tag 50	Abluft Halle	Abluft nach Wäscher	Abluft nach Wäscher
(CH ₃) ₃ As	<NWG	<NWG	0,0	0,0	34,4	12,1	14,3	246,1	532,1	245,4	54,2	33,9
(CH ₃) ₃ Se	<NWG	<NWG	85,7	98,5	30,4	7,6	14,1	166,6	212,2	3,3	32,4	17,8
(CH ₃) ₄ Sn	<NWG	<NWG	0,8	0,9	<NWG	0,7	1,9	2,6	2,5	0,3	<NWG	0,7
(CH ₃) ₃ Sb	<NWG	<NWG	<NWG	<NWG	0,4	0,1	0,4	1,2	0,8	75,9	<NWG	<NWG
(CH ₃) ₂ Te	<NWG	<NWG	4,0	1,5	11,2	4,3	4,2	3,2	4,8	3,3	2,5	11,3
(CH ₃)I	<NWG	0,4	36,9	117,4	1,5	1,5	3,2	115,7	145,0	0,8	3,7	29,7

9.8 Untersuchung der Biomethylierung in Gartenkompostern

Tab. 9-11: Konzentration metall(oid)organischer Verbindungen in Gartenkompostern bei Kompostierung von Biomüll in µg/kg Trockengewicht

Biomüll	Ausgangsmaterial	rel. Stabw.	Woche 1	rel. Stabw.	Woche 2	rel. Stabw.	Woche 3	rel. Stabw.	Fertigkompost	rel. Stabw.
(CH ₃)AsH ₂	1,637	1,3%	14,019	12,4%	30,499	29,1%	15,916	5,2%	<NWG	-
(CH ₃) ₂ AsH	1,402	25,2%	29,519	12,6%	65,687	27,3%	69,058	0,1%	<NWG	-
(CH ₃) ₃ As	0,104	52,1%	4,279	31,5%	28,719	4,2%	0,928	21,1%	<NWG	-
(CH ₃)SnH ₃	0,360	28,1%	0,762	35,6%	1,258	8,8%	1,031	22,6%	0,464	20,3%
(CH ₃) ₂ SnH ₂	0,156	37,7%	0,671	21,7%	0,485	17,4%	0,397	4,0%	<NWG	-
(CH ₃) ₃ SnH	0,033	38,6%	0,072	22,1%	0,038	13,8%	0,030	40,6%	<NWG	-
(CH ₃)SbH ₂	0,182	54,4%	2,737	19,9%	4,022	15,5%	4,289	10,0%	<NWG	-
(CH ₃) ₂ SbH	0,060	41,5%	3,670	21,2%	3,338	49,2%	3,354	26,3%	<NWG	-
(CH ₃) ₃ Sb	<NWG	-	0,323	12,4%	0,778	14,2%	0,168	56,6%	<NWG	-
(CH ₃) ₂ Te	0,068	14,2%	0,101	26,1%	0,081	32,7%	0,096	1,6%	<NWG	-

Tab. 9-12: Konzentration metall(oid)organischer Verbindungen in Gartenkompostern bei Kompostierung von mit Boden gemischten Biomüll in µg/kg Trockengewicht

Biomüll +Boden	Ausgangsmaterial	rel. Stabw.	Woche 1	rel. Stabw.	Woche 2	rel. Stabw.	Woche 3	rel. Stabw.	Fertigkompost	rel. Stabw.
(CH ₃)AsH ₂	1,637	1,3%	4,258	8,9%	22,556	8,2%	49,251	8,9%	0,486	81,7%
(CH ₃) ₂ AsH	1,402	25,2%	4,928	15,4%	40,785	13,9%	75,030	15,4%	0,278	22,5%
(CH ₃) ₃ As	0,104	52,1%	0,489	15,7%	13,259	10,5%	4,630	15,7%	0,219	15,9%
(CH ₃)SnH ₃	0,360	28,1%	1,210	27,9%	0,939	59,5%	1,670	13,5%	0,407	24,1%
(CH ₃) ₂ SnH ₂	0,156	37,7%	0,904	50,4%	0,382	50,7%	0,200	16,7%	<NWG	-
(CH ₃) ₃ SnH	0,033	38,6%	0,094	39,4%	0,038	32,8%	0,027	56,0%	<NWG	-
(CH ₃)SbH ₂	0,182	54,4%	1,241	7,4%	2,933	1,8%	9,402	7,3%	0,364	24,5%
(CH ₃) ₂ SbH	0,060	41,5%	1,225	2,9%	1,877	4,9%	3,294	15,0%	0,012	93,3%
(CH ₃) ₃ Sb	<NWG	-	0,232	6,8%	0,363	29,9%	1,408	38,0%	<NWG	-
(CH ₃) ₂ Te	0,068	14,2%	0,021	12,8%	0,078	64,0%	0,109	31,4%	<NWG	-

Tab. 9-13: Konzentration metall(oid)organischer Verbindungen in Gartenkompostern bei Kompostierung von mit Boden gemischtem Biomüll sowie in anorganischer Form zugegebenem Te und Germanium in µg/kg Trockengewicht

Biomüll +Boden +Spike	Ausgangs- material	rel. Stabw.	Woche 1	rel. Stabw.	Woche 2	rel. Stabw.	Woche 3	rel. Stabw.	Fertig- kompost	rel. Stabw.
(CH ₃)AsH ₂	1,637	1,3%	4,273	12,4%	16,478	9,6%	27,906	22,2%	0,271	3,4%
(CH ₃) ₂ AsH	1,402	25,2%	14,143	13,4%	23,758	24,9%	66,166	12,2%	0,204	59,1%
(CH ₃) ₃ As	0,104	52,1%	2,589	43,9%	18,214	55,0%	6,373	24,9%	0,127	28,1%
(CH ₃)SnH ₃	0,360	28,1%	0,322	44,4%	0,745	8,7%	0,616	41,3%	0,424	67,6%
(CH ₃) ₂ SnH ₂	0,156	37,7%	0,206	7,6%	0,450	11,2%	0,422	40,4%	<NWG	-
(CH ₃) ₃ SnH	0,033	38,6%	0,027	25,1%	0,036	34,1%	0,035	17,3%	<NWG	-
(CH ₃)SbH ₂	0,182	54,4%	0,924	17,9%	4,573	10,5%	1,055	35,1%	0,265	48,0%
(CH ₃) ₂ SbH	0,060	41,5%	0,746	16,8%	2,372	21,2%	<NWG	-	<NWG	-
(CH ₃) ₃ Sb	<NWG	-	0,140	44,9%	0,624	50,7%	<NWG	-	<NWG	-
(CH ₃) ₂ Te	0,068	14,2%	0,595	34,5%	3,026	22,9%	6,663	23,0%	1,091	35,7%

Tab. 9-14: Konzentration volatiler metall(oid)organischer Verbindungen in Gartenkompostern in ng/m³

	Biomüll +Boden +Spike	Biomüll +Boden	Biomüll +Boden	Biomüll	Biomüll	Biomüll +Boden +Spike	Biomüll +Boden	Biomüll	Biomüll
Woche	1	1	1	1	1	2	2	2	2
Proben- volumen [L]	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(CH ₃) ₃ As	657,5	380,6	120,1	90,8	89,2	9,1	0,0	0,0	18,7
(CH ₃) ₂ Se	13,6	6,1	20,8	0,2	0,3	4,4	3,8	0,1	0,2
(CH ₃) ₄ Sn	0,9	0,6	0,4	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
(CH ₃) ₃ Sb	2,7	0,9	0,6	0,2	37,4	0,1	0,0	0,0	0,1
(CH ₃) ₂ Te	128,6	9,6	7,8	2,3	2,7	232,4	16,4	7,9	6,9
(CH ₃)I	1,6	5,0	2,0	0,3	0,7	1,3	1,5	0,4	0,5
(CH ₃) ₃ Bi	5,6	0,4	1,1	0,2	0,2	1,7	0,3	0,2	0,1

9.9 Zeitaufgelöste Untersuchung der Bildung metall(oid)organischer Verbindungen in der ersten Phase der Kompostierung

Tab. 9-15: Konzentration metall(oid)organischer Verbindungen während der Kompostierung von Standardinputmaterial nach Metall(oid)zugabe im Laborkomposter. Angegeben sind die über pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS bestimmten Mittelwerte und Standardabweichungen von Dreifachbestimmungen der Elementkonzentration. Zusätzlich angegeben sind das relative Trockengewicht und der Glühverlust sowie die nach Mikrowellendruckaufschluss über ICP-MS bestimmten Gesamtmetallkonzentrationen.

µg/kg Trocken- gewicht	Kompost Tag 1	rel. Stabw.	Kompost Tag 2	rel. Stabw.	Kompost Tag 3	rel. Stabw.	Kompost Tag 5	rel. Stabw.	Kompost Tag 7	rel. Stabw.	Kompost Tag 8	rel. Stabw.
rel. Trocken- gewicht [%]	46%		49%		59%		64%		67%		69%	
Glühverlust [%]	92%		90%		91%		91%		90%		89%	
(CH ₃)AsH ₂	<NWG		2,801	5,5%	2,494	8,3%	3,781	3,6%	4,356	0,0%	4,437	9,3%
(CH ₃) ₂ AsH	<NWG		0,449	41,4%	4,032	17,2%	27,366	10,6%	67,560	9,6%	52,594	10,6%
(CH ₃) ₃ As	<NWG		<NWG		0,155	8,0%	16,367	6,3%	388,490	0,1%	547,038	13,0%
(CH ₃)SnH ₃	<NWG		<NWG		0,156	49,6%	0,200	30,9%	0,570	52,8%	0,071	70,9%
(CH ₃) ₂ SnH ₂	<NWG		<NWG		0,216	6,1%	0,109	53,6%	0,075	11,8%	0,057	50,5%
(CH ₃) ₃ SnH	<NWG		<NWG		<NWG		<NWG		<NWG		<NWG	
(CH ₃)SbH ₂	0,498	12,8%	0,416	14,7%	0,439	17,5%	0,423	22,8%	0,389	13,9%	0,186	15,8%
(CH ₃) ₂ SbH	<NWG		0,143	31,9%	0,290	20,2%	0,469	17,3%	0,552	33,0%	0,324	6,6%
(CH ₃) ₃ Sb	<NWG		0,014	36,0%	0,027	6,0%	0,025	22,3%	0,036	42,2%	0,014	26,1%
(CH ₃) ₂ Te	<NWG		<NWG		0,151	28,2%	1,002	15,8%	10,202	17,6%	15,210	13,4%
As gesamt	20.607		20.816		16.903		19.175		22.017		24.351	
Sn gesamt	16.086		15.617		12.458		13.655		11.401		9.028	
Sb gesamt	10.014		9.941		7.609		9.465		10.254		10.964	
Te gesamt	8.462		8.563		7.239		8.001		9.650		11.139	

Danksagungen

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2001 bis Februar 2006 am Institut für Umweltanalytik und angewandte Geochemie sowie dem Institut für Abfalltechnik und Abfallwirtschaft der Universität Duisburg-Essen angefertigt. Die Arbeit wurde im Rahmen der aufeinander aufbauenden Teilprojekte A1 „Emission volatiler Metall(oid)verbindungen in die Umwelt“ sowie Ö1 „Mobilisierung von Metall(oid)en aus Abfällen durch Biomethylierung“ der Forschergruppe „Metall(oid)organische Verbindungen in der Umwelt“ (FOR 415) der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) durchgeführt.

Prof. Dr. Alfred Vitalis Hirner gilt mein tiefster Dank für die thematische Inspiration und die zahlreichen Diskussionen. Ich möchte Ihm sowohl für die hervorragende Betreuung als auch die mir überlassenen Freiräume danken.

Prof. Dr. Renatus Widmann danke ich für die Übernahme des Koreferats und für Einblicke auch in die politischen Aspekte der Abfallwirtschaft.

Bei meinen Kollegen Lars Düster, Frank Hasenäcker, Joachim Felix, Jörg Hippler, Jan Kösters, Maren Raabe und Sebastian Müller möchte ich mich für die hervorragende Zusammenarbeit bedanken, die es uns ermöglicht hat, gemeinsam etwas aufzubauen. Insbesondere möchte ich Bernd Menzel und Marc Hitzke danken, die mich mit Ihren thematisch eng mit dieser Arbeit verbundenen Diplomarbeiten wesentlich vorangebracht haben.

Dem gesamten Institut für Umweltanalytik möchte ich für die freundschaftliche und partnerschaftliche Arbeitsatmosphäre danken. Sasan Rabieh danke ich für die Präparation des Trimethylarsonoxid- und Trimethylantimonbromidstandards.

Mein besonderer Dank gilt weiterhin Dr. Axel Barrenstein vom Landesumweltamt NRW nicht nur für die Bereitstellung von äußerst wertvollem Probenmaterial, sondern auch für die fachliche Diskussion und Inspiration.

Prof. Dr. Jörg Feldmann danke ich für die Möglichkeit der Diskussion der Interelement-Interaggregat-Kalibration.

Meiner Frau Patricia bin ich für ihre Geduld und Unterstützung unendlich dankbar. Meinen Söhnen Leander und Robin verdanke ich sehr schöne und ablenkende Spielstunden, die vor allem in der Endphase der Arbeit für mich unverzichtbar wurden.

Meinen Eltern möchte ich für ihre immerwährende Unterstützung herzlich danken.

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Name, Vorname: Diaz-Bone, Roland Arturo
Geburtsdatum: 12.1.1976
Geburtsort: Bochum
Eltern: Guillermo Diaz-Santanilla
Maria Diaz-Santanilla, geb. Bone
Staatsangehörigkeit: deutsch
Ehefrau: Patricia Diaz-Bone, geb. Krazewski,
Diplom-Psychologin
Kinder: Leander Paul, geb. 14.7.02
Robin Frederik, geb. 17.3.04
Anschrift: Soldnerstraße 10, D44801 Bochum
E-Mail: roland.diaz@uni-essen.de

Schulische Ausbildung

1982-1986	Hufelandschule, Bochum
1986-1994	Albert-Einstein-Gymnasium, Bochum
1994	Abitur

Akademische Ausbildung

1994-1995	Biologie, Ruhr-Universität Bochum
1995-2001	Umweltwissenschaften, Universität Duisburg-Essen
Mai 2001	Diplom Umweltwissenschaftler Thema der Diplomarbeit: Untersuchung zur Biomethylierung an einem anaeroben Gewässersediment
Mai 2001-Feb 2006	Anfertigung der vorliegenden Doktorarbeit

Publikationsliste

- Diaz-Bone RA, Menzel B, Barrenstein A, Hirner AV (2004) Methylated metal(loid) species in biological waste treatment, In: Hirner AV, Emons H (Hrsg.) Organometal and organometalloid species in the environment: Analysis, distribution, processes and toxicological evaluation. Springer Verlag, Heidelberg, S. 97-112
- Kösters J, Diaz-Bone RA, Planer-Friedrich B, Rothweiler B, Hirner AV (2003) Identification of organic arsenic, tin, antimony and tellurium compounds in environmental samples by GC-MS. *Journal of Molecular Structure* 661:347-356
- Duester L, Diaz-Bone RA, Kösters J, Hirner AV (2005) Methylated arsenic, antimony and tin species in soils. *Journal of Environmental Monitoring* 7:1186-1193
- Kösters J, Hippler J, Diaz-Bone RA, Hirner AV (2005) Parallel ICP-MS and EI-MS detection after GC separation as a unique tool for simultaneous identification and quantification of volatile heteroatomic organic compounds. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 20:996-999
- Müller SD, Diaz-Bone RA, Felix J, Gödecke W (2005) Detection of specific proteins by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) using gold cluster labelled antibodies. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 20:907-911
- Raabe M, Diaz-Bone RA, Denecke M, Hirner AV, Widmann R (2005) Metall(oid)-organische Verbindungen in Kompostwerken. *Müllmagazin*, 2: 37-39
- Raabe M, Rebling A, Diaz-Bone RA, Hirner AV, Widmann R (eingereicht) Methylated metal(loid) compounds in agricultural biowaste. *Journal of Environmental Monitoring*
- Diaz-Bone RA (in Vorbereitung) Improved quantification of volatile metal(loid) compounds analysed by ICP-MS by using interaggregat-calibration with aqueous standard.
- Diaz-Bone RA, Felix J, Hasenäcker F, Hirner AV (in Vorbereitung) Comparative determination of protein bound metal(loid)s in human blood by native vs. denaturing gel electrophoresis coupled with LA-ICP-MS.

- Diaz-Bone RA, Hasenäcker F, Rabieh S, Kösters J, Hirner AV (in Vorbereitung) Investigation of methylated trivalent arsenic species in urine urine by a combined liquid and gas chromatographic approach
- Diaz-Bone RA, Hitzke M, Düster L, Hirner AV (in Vorbereitung) Application of pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS on different real matrices
- Diaz-Bone RA, Hitzke M, Hirner AV (in Vorbereitung) Development of a semi-automated HG-GC-ICP-MS-System using a continuous pH-gradient for the multielement speciation of methylated metal(loid)s
- Diaz-Bone RA, Hitzke M (in Vorbereitung) Online monitoring of arsine in CO₂ process gas by direct analysis with atomic fluorescence spectroscopy (AFS)
- Diaz-Bone RA, Menzel B, Raabe M, Widmann R, Hirner AV (in Vorbereitung) Investigation of biomethylation of metal(loid)s in compost.
- Müller SD, Diaz-Bone RA, Mußhoff U, Hirner AV (in Vorbereitung) Multi-element investigation of two-dimensional distribution patterns of metal(loid)s in rat hippocampus tissues by LA-ICP-MS
- Raabe M, Arens I, Krupp M, Diaz-Bone RA, Hirner AV, Widmann R (in Vorbereitung) Behaviour of Roxarsone during anaerobic digestion in agricultural biogas plants: Formation of methylated species and influence on biogas production

Konferenzbeiträge

- 2002 2nd International Franco Spanish Workshop, Pau, Frankreich
Vortrag: "Organometal(loid) compounds in compost materials"
- 2002 Workshop on Organometallics in the Environment, Essen
Vortrag: "Organometal(loid) compounds in compost materials"
- 2003 18. ICP-MS Anwendertreffen, Berlin
Vortrag: "Simultaneous multi-element organometal(loid) speciation by pH-gradient hydride generation"
- 2005 European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Budapest, Ungarn
Vortrag: "Analysis of protein-bound metal(loid)s - Comparison of native and denaturing GE-LA-ICP-MS with SEC-ICP-MS"
- 2006 Metalloproteine und Metalloidproteine, Berlin
Vortrag: "Entwicklungen in der Gel-Elektrophorese-Laser-Ablation ICP-MS für die Untersuchung von Metallproteinen". Vortrag vertreten durch SD Müller

Posterbeiträge

- 2003 Book of abstracts of the European Winter Plasma Conference on Plasma Spectrochemistry 2003: 296
Diaz-Bone RA, Felix J, Hirner AV
"Multi-element organometal(loid) analysis by pH-gradient hydride generation"
- 2003 Book of abstracts of the European Winter Plasma Conference on Plasma Spectrochemistry 2003: 295
Felix J, Diaz-Bone RA, Hirner AV
"HG-GC/ICP-MS - A comparative parameter study"
- 2003 18. ICP-MS Anwendertreffen, Berlin
Kösters J, Diaz-Bone RA, Planer-Friedrich B, Rothweiler B, Hirner AV
"Identification of organometal(loid) species in environmental samples via GC hyphenated to EI-MS and ICP-MS"
- 2003 International Conference on Environmental and Biological Aspects of Main-Group Organometals (ICEBAMO), Pau, Frankreich
Diaz-Bone RA, Felix J, Hirner AV
Multi-element organometal(loid) analysis by pH-gradient hydride generation
- 2005 Book of abstracts of the European Winter Plasma Conference on Plasma Spectrochemistry
Felix J, Diaz-Bone RA, Hirner AV
"Comparative determination of protein bound metal(loid)s in human blood by native vs. denaturing gel electrophoresis coupled with LA-ICP-MS"
- 2005 Book of abstracts of the European Winter Plasma Conference on Plasma Spectrochemistry
Hasenäcker F, Diaz-Bone RA, Hirner AV
"Multi-element speciation of protein-bound metals in human blood by SEC-ICP-MS"

- 2005 Book of abstracts of the European Winter Plasma Conference on Plasma Spectrochemistry
Kösters J, Hippler J, Diaz-Bone RA, Michalke K, Hirner AV
"Parallel ICP-MS and EI-MS detection after GC separation as an unique tool for speciation of organometal(loid) compounds in biological samples"
- 2005 Book of abstracts of the European Winter Plasma Conference on Plasma Spectrochemistry
Müller SD, Diaz-Bone RA, Gödecke W, Hirner AV
"A new method for the detection of proteins by LA-ICP-MS using goldcluster labelled antibodies"
- 2005 Arsen 2005 – Sanierung von Arsenkontamination in Böden, Grund- und Oberflächenwässern, Leipzig
Rebling A, Raabe M, Diaz-Bone RA, Hirner AV, Widmann R
"Konzentrationen arsenorganischer Verbindungen in verschiedenen Bioabfällen"
- 2005 National Young Researchers Conference, Aachen
Rebling A, Raabe M, Diaz-Bone RA, Hirner AV, Widmann R
"Concentrations of methylated metal(loid)s in agricultural based biowaste"
- 2005 National Young Researchers Conference, Aachen
Beyer K, Raabe M, Diaz-Bone RA, Hirner AV, Widmann R
"A scheme for the elution of organometal(loid) compounds from organic fertilizers – potential rates of dislocation"
- 2005 National Young Researchers Conference, Aachen
Arens I, Raabe M, Diaz-Bone RA, Hirner AV, Widmann R
"Synthesis of methylated arsenic compounds during fermentation of roxarsone containing poultry manure for biogas production"
- 2005 Metalloproteine und Metalloidproteine, Berlin
Hasenäcker F, Diaz-Bone RA, Hirner AV
"Optimierung der Nachweisstärke der SEC-ICP-MS bei der Multielementanalytik von Humanblut durch den Einsatz der Kollisions-/ Reaktionszellentechnologie"
- 2005 Metalloproteine und Metalloidproteine, Berlin
Müller SD, Diaz-Bone RA, Gödecke W, Hirner AV
"A new method for the detection of proteins by LA-ICP-MS using goldcluster labelled antibodies"
- 2006 39. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Massenspektrometrie sowie 20. ICP-MS Anwendertreffen, Mainz
Diaz-Bone RA, Hitzke M, Düster L, Hirner AV (Angenommen)
"Validierung der Multielement- Multispeziesanalyse methylierter Metall(oid)verbindungen in unterschiedlichen Realmatrizes mittels pH-Gradient-HG-GC-ICP-MS"
- 2006 39. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Massenspektrometrie sowie 20. ICP-MS Anwendertreffen, Mainz
Diaz-Bone RA (Angenommen)
"Bestimmung des elementaren Massentransfers bei der flüssigen Probenaufgabe in die ICP-MS – Verbesserung der Quantifizierung von gasförmigen Metall(oid)verbindungen mittels Interaggregats-Kalibration"

-
- 2006 39. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Massenspektrometrie sowie
20. ICP-MS Anwendertreffen, Mainz
Hasenäcker F, Diaz-Bone RA, Hirner AV (Angenommen)
“Optimierung der Nachweisstärke der SEC-ICP-MS bei der Multielementanaly-
tik von Humanblut durch den Einsatz der Kollisions-/ Reaktionszellentechnolo-
gie“
- 2006 39. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Massenspektrometrie sowie
20. ICP-MS Anwendertreffen, Mainz
Müller SD, Diaz-Bone RA, Mußhoff U, Hirner AV (Angenommen)
“Multielementuntersuchung der zweidimensionalen Verteilungsmuster von Me-
tall(oid)en im Hypocampusgewebe von Ratten durch LA-ICP-MS“

ERKLÄRUNGEN

ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich, gemäß § 6 Abs. 2, Nr. 7 der Promotionsordnung der Fachbereiche 6 bis 9 zur Erlangung des Dr. rer. nat., dass ich das Arbeitsgebiet, dem das Thema „Untersuchung metall(oid)organischer Verbindungen nach biologischer Abfallbehandlung mittels einer neu entwickelten GC-ICP-MS-Methode“ zuzuordnen ist, in Forschung und Lehre vertrete und den Antrag von Herrn Roland Arturo Diaz-Bone befürworte.

Essen,

Prof. Dr. Alfred V. Hirner

ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich, gemäß § 6 Abs. 2, Nr. 7 der Promotionsordnung der Fachbereiche 6 bis 9 zur Erlangung des Dr. rer. nat., dass ich für die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst und mich keiner anderen als der angegebenen Hilfsmittel bedient habe.

Essen,

Roland Arturo Diaz-Bone

ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich, gemäß § 6 Abs. 2, Nr. 7 der Promotionsordnung der Fachbereiche 6 bis 9 zur Erlangung des Dr. rer. nat., dass ich keine anderen Promotionsversuche in der Vergangenheit durchgeführt habe und dass diese Arbeit von keiner anderen Fakultät abgelehnt worden ist.

Essen,

Roland Arturo Diaz-Bone